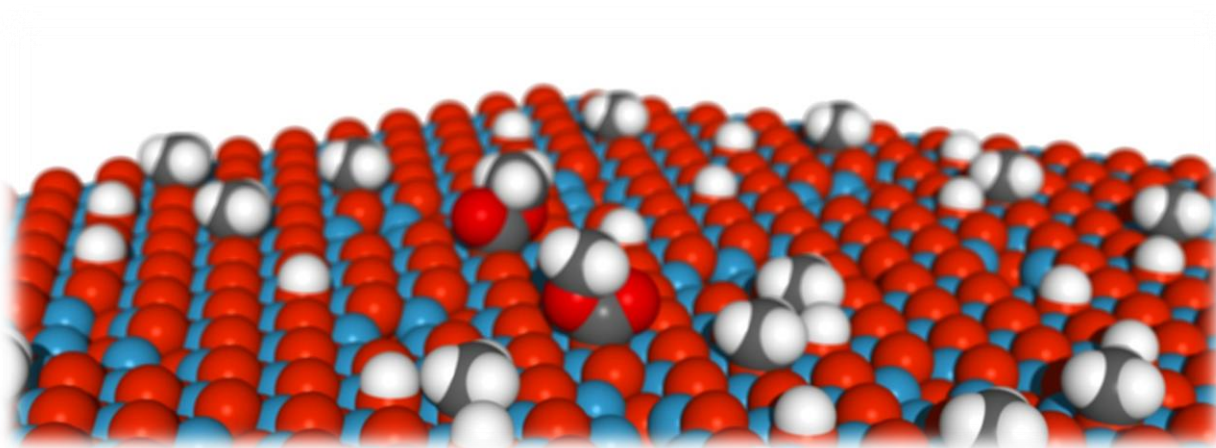
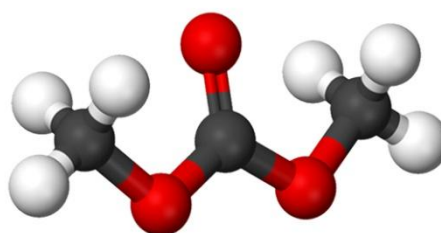


Chemische Umsetzung von CO₂

Darstellung von Dimethylcarbonat aus CO₂ und Methanol an Cer-basierten Katalysatoren
Dissertation – Heiko Jürgen Hofmann



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Chemische Umsetzung von CO₂

Darstellung von Dimethylcarbonat aus CO₂ und Methanol an Cer-basierten Katalysatoren

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Heiko Jürgen Hofmann

aus Alzenau i.Ufr.

Referent:	Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Claus
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Tag der Einreichung:	27. Mai 2014
Tag der mündlichen Prüfung:	18. Juli 2014

Darmstadt 2014

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt

Publikationen

H. J. Hofmann, A. Brandner, P. Claus, *Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate by Carboxylation of Methanol on Ceria-Based Mixed Oxides*. Chem. Eng. Tech. **2012**, 35, 2140-2146. doi: [10.1002/ceat.201200475](https://doi.org/10.1002/ceat.201200475)

J. J. Schneider, M. Naumann, C. Schäfer, A. Brandner, H. J. Hofmann, P. Claus, *Template-assisted formation of micro-sized nanocrystalline CeO₂ tubes and their catalytic performance in the carboxylation of methanol*. Beilstein J. Nanotechnol. **2011**, 2, 776-784. doi: [10.3762/bjnano.2.86](https://doi.org/10.3762/bjnano.2.86)

H. J. Hofmann, A. Brandner, P. Claus, *CO₂-Folgechemie: Direktsynthese von Dimethylcarbonat durch Carboxylierung von Methanol an Cer-basierten Mischoxiden*. Chem. Ing. Tech. **2011**, 83, 1711-1719. doi: [10.1002/cite.201100076](https://doi.org/10.1002/cite.201100076)

A. Bienholz, H. J. Hofmann, P. Claus, *Selective hydrogenolysis of glycerol over copper catalysts both in liquid and vapour phase: Correlation between the copper surface area and the catalyst's activity*. Appl. Catal. **2011**, 391, 153-157. doi: [10.1016/j.apcata.2010.08.047](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.047)

Vorträge

H. J. Hofmann, A. Brandner, P. Claus, *Synthesis of Dimethyl Carbonate from CO₂: A Starting Material in Polycarbonate Synthesis*. 62nd Canadian Chemical Engineering Conference, 13. – 17. Oktober **2012**, Vancouver/BC, Kanada.

H. J. Hofmann, A. Brandner, P. Claus, *Synthesis of organic carbonates: Ceria-based catalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate by carboxylation of methanol*. 15th International Congress on Catalysis, 01. – 06. Juli **2012**, München/ Deutschland.

H. J. Hofmann, A. Brandner, P. Claus, *CO₂ utilization in the direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol*. 2nd Indo-German Catalysis Conference, 19. – 22. Juni **2011**, Rostock/ Deutschland.

A. Brandner, H. J. Hofmann, P. Claus, *Dimethyl Carbonate Production from Methanol and CO₂: How to Overcome Equilibrium Limitations*. 22nd North American Catalysis Society Meeting, 05. – 10. Juni **2011**, Detroit, MI/ USA.

Posterpräsentationen

H. J. Hofmann, A. Brandner, P. Claus, CO₂ als Rohstoff: Herstellung von Dimethylcarbonat, 46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 13. – 15. März **2013**, Weimar/ Deutschland.

H. J. Hofmann, A. Brandner, P. Claus, Synthesis of organic carbonates: Ceria-based catalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate by carboxylation of methanol. 15th International Congress on Catalysis, 01. – 06. Juli **2012**, Munich/ Deutschland.

H. J. Hofmann, A. Brandner, P. Claus, Cer-basierte Katalysatoren in der Direktsynthese von Dimethylcarbonat. 45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14. – 16. März **2012**, Weimar/ Deutschland.

H. J. Hofmann, A. Brandner, P. Claus, CO₂ Utilization: Direct Carboxylation of Methanol to Dimethyl Carbonate. 22nd North American Catalysis Society Meeting, 05. – 10. Juni **2011**, Detroit/ MI, USA.

A. Brandner, N. Wörz, P. Claus, In situ-ATR-Spektroskopie: Ein nützliches Werkzeug für kinetische Untersuchungen und Analytik heterogen katalysierter Flüssigphasenreaktionen, 16. – 18. März **2011**, Weimar/ Deutschland.

H. J. Hofmann, A. Brandner, P. Claus, CO₂-Verwertung: Direkte Carboxylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat. 44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 16. – 18. März **2011**, Weimar/ Deutschland.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus in der Zeit vom 16. November 2009 bis zum 31. März 2013 im Fachbereich Chemie am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt angefertigt.

Besonderen Dank möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus aussprechen. Durch seine kollegiale Art hat er stets für ein angenehmes Klima in seinem Arbeitskreis gesorgt. Sein Vertrauen und die Möglichkeit zur Selbstbestimmung im Rahmen der wissenschaftlichen Fragestellungen haben mir entscheidende Impulse gegeben mich persönlich und fachlich weiterzuentwickeln.

Auch Dipl.-Ing. Martin Lucas möchte ich danken für seine unerlässliche Unterstützung bei alltäglichen Problemen und speziellen Fragestellungen. Ohne ihn wären viele Ziele unerreicht geblieben. Auch war er mit seiner lockeren Art bei der Diskussion auch nicht konventioneller Themen eine echte Bereicherung.

Ebenfalls danken möchte ich Dr.-Ing. Armin Brandner, der mich von meinen frühen Kontakten mit der Technischen Chemie an bis zum Beginn der Promotion stets gefördert und unterstützt hat und mir, wie auch all meine Kollegen und Kolleginnen, zu einem guten Freund geworden ist. Ihm und all meinen derzeitigen und ehemaligen Kollegen und Kolleginnen möchte ich danken für die gemeinsame Zeit.

Den ehemaligen Vertiefungsstudenten Dipl.-Ing. Matthias König, B.Sc. Anne-Marie Zieschang, B.Sc. Fatma Dedeaga, Dipl.-Ing. Steffen Meyer, B.Sc. Dominik Tenzer, B.Sc. Axel Schüßler, B.Sc. Sebastian Walter und M.Sc. Hendrik Spod möchte ich danken für ihre Mitarbeit.

Für die angenehmen Gespräche und seinen Rat bei wissenschaftlichen Fragestellungen danke ich außerdem Herrn Prof. Dr.-Ing. Alfons Drochner und Herrn PD Dr. Stefan Immel für den Entwurf des Titelbildes der Zeitschriftenausgabe der „Chemie Ingenieur Technik“ 10/2011.

Für die Charakterisierung von Katalysatorproben danke ich Frau Dr. Kathrin Hofmann und Carmen Werdermann (Fachgebiet Anorganische Chemie, Gruppe von Frau Prof. Dr. Barbara Albert), Frau M.Sc. Julia Patzsch und Dipl.-Ing. Meike Naumann (Fachgebiet Anorganische Chemie, Gruppe von Prof. Dr. Jörg Schneider), Herrn Dipl.-Ing. Dominik Stranz und Dipl.-Ing. David Nitsche (Fachgebiet Physikalische Chemie, Gruppe von Herrn Prof. Dr. Christan Hess), Frau Dipl.-Ing. Miriam Liebeck und Herrn M.Sc. Christian Pfeifer (Fachgebiet Technische Chemie, Gruppe von Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel) sowie der NMR-Abteilung von Herrn Dr. Reinhard Meusinger.

Herrn Prof. Dr. Arne Thomas, Herrn Dr. Jérôme Roeser und Herrn Dr. Wolf. möchte ich danken für die fruchtbare Zusammenarbeit im Rahmen des Projektes und Herrn Wolf, seinen Mitarbeitern und Bayer Technology Service GmbH für die Möglichkeit, Versuche in ihren Laboren durchführen zu können.

Einen herzlichen Dank aussprechen möchte ich außerdem Herrn Dr.-Ing. Christof Hamel und Herrn M.Sc. Leo Alvarado (Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme in Magdeburg) für die angenehmen und wertvollen Gespräche sowie für die Bereitstellung keramischer Membranen.

Ebenfalls möchte ich mich bei dem BMBF, für die Finanzierung (FKZ: 01RC0901G) dieses spannenden Themas bedanken.

Meinen Eltern, meinen Paten und meinen Großeltern danke ich dafür, dass sie mich stets auf meinem Weg begleitet, unterstützt und mir Ansporn gegeben haben.

Mein größter Dank gilt meiner Frau Monika, für ihr Verständnis und ihre Unterstützung auch in turbulenten Zeiten. Hierfür danke ich Dir von ganzem Herzen.

I Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Stand der Wissenschaft und Technik.....	2
2.1	Verwendung von DMC	2
2.2	Herstellung von DMC	3
2.2.1	Heterogenkatalysatoren in der Carboxylierung von Methanol	5
2.2.2	Mechanismus	7
2.2.3	Verwendung von ionischen Flüssigkeiten	11
2.2.4	Einfluss der Reaktionsbedingungen.....	11
2.2.5	Entfernung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch	14
2.3	Poröse Membranen und Membranreaktoren.....	15
3	Aufgabenstellung.....	19
4	Material und Methoden	20
4.1	Herstellung von Katalysatoren.....	20
4.1.1	Oxalat-Gel-Methode ^[127]	20
4.1.2	Zitrat-Gel-Methode nach Pechini ^[128]	21
4.1.3	High-Surface-Area-Methode ^[129]	21
4.2	Charakterisierungen.....	21
4.2.1	DRIFTS	21
4.2.2	Weitere Methoden (XRD, BET, HREM, AAS, UV/VIS, NMR)	24
4.3	Analytik der Versuchsproben	24
4.4	Apparaturen und Versuchsdurchführung.....	25
4.4.1	5-Fach Batch-Reaktor	25
4.4.2	ATR-Reaktor	26
4.4.3	Gasphasenreaktor	27
4.4.4	Membranreaktor	28
4.5	Berechnung des Gasphasengleichgewichts.....	30
5	Ergebnisse und Diskussion	32
5.1	Analyse der Versuchsproben	32
5.2	Katalysatorcharakterisierung	33
5.2.1	Röntgendiffraktometrie.....	33
5.2.2	FTIR-Spektroskopie in diffuser Reflektion (DRIFTS)	35
5.2.2.1	Adsorption und Desorption von CO ₂	35
5.2.2.2	Adsorption und Desorption von MeOH	39
5.2.2.3	Adsorption von Methanol und CO ₂	43
5.2.2.4	Adsorption von Pyridin	43
5.2.3	UV-VIS-Spektroskopie	46

5.3	Testung der Katalysatoren.....	47
5.3.1	Diskontinuierliche Versuche in flüssiger Phase	47
5.3.1.1	Variation der Versuchsbedingungen	47
5.3.1.1.1	Variation der Partikelgröße	47
5.3.1.1.2	Einfluss der Katalysatormasse und Reaktionszeit	49
5.3.1.1.3	Einfluss des Drucks	51
5.3.1.1.4	Einfluss der Temperatur	52
5.3.1.2	Optimierung der Katalysatoren.....	55
5.3.1.2.1	Einfluss der Präparationsmethode	55
5.3.1.2.2	Einfluss der Vorbehandlung	58
5.3.1.2.3	Einfluss der Dotierung.....	61
5.3.1.3	Katalysatorstabilität.....	64
5.3.1.4	Konzepte zur Entfernung von Wasser	65
5.3.1.4.1	Chemische Trocknungsmittel	65
5.3.1.4.2	Physikalische Trocknungsmittel	67
5.3.2	Versuche im kontinuierlich betriebenen Gasphasenreaktor	69
5.3.3	Versuche im kontinuierlich betriebenen Membranreaktor	74
5.3.3.1	Einfluss der Versuchsbedingungen.....	77
5.3.3.1.1	Einfluss des Differenzdruckes.....	78
5.3.3.1.2	Einfluss der Verweilzeit.....	79
5.3.3.1.3	Einfluss der Stoffmengenverhältnisse	80
5.3.3.1.4	Einfluss der Temperatur	81
5.3.3.1.5	Einfluss des Absolutdruckes.....	81
5.4	Mechanistische Überlegungen.....	82
6	Zusammenfassung	85
7	Ausblick	90
8	Literaturverzeichnis.....	91
A	Anhang	97
II	Tabellenverzeichnis	131
III	Abbildungsverzeichnis	134
IV	Schemenverzeichnis	139
V	Formelverzeichnis.....	140

1 Einleitung

Der uns bevorstehende Klimawandel ist die wohl bedeutendste Herausforderung künftiger Generationen. Maßgebliche Ursache ist die vom Menschen herbeigeführte Freisetzung von Klimagasen seit Beginn der Industrialisierung Mitte des achtzehnten Jahrhunderts. CO₂, welches durch die Verwendung fossiler Rohstoffen wie Kohle, Öl und Erdgas zur Energiegewinnung in die Atmosphäre gelangt, liefert hierbei den bei weitem bedeutendsten Beitrag. Dies hat dazu geführt, dass sich die Konzentration von CO₂ seit 1750 um etwa 39 % auf 389 ppm gesteigert hat, wie sich anhand von regelmäßigen Messungen des Mauna Loa-Observatoriums auf Hawaii und Daten, gewonnen aus Eisbohrkernen, belegen lässt.^[1] Um eine zukünftige Klimaerwärmung bis zum Ende des Jahrhunderts auf zwei Grad Celsius gegenüber dem Niveau vor Beginn der Industrialisierung zu beschränken, ist es nötig die weltweite CO₂-Emmissionen bis 2050 um mindestens 50 % zu senken.^[2] Verfahren zur Abtrennung und Speicherung von CO₂ aus Abgasen stellen eine Übergangslösung zur Realisierung dieses Zieles dar und werden derzeit intensiv beforscht. Durch die zunehmende Verfügbarkeit von großen Mengen an günstigem CO₂ wird dieses, ansonsten als Abfall einzustufende Molekül, zu einem wirtschaftlich interessanten Rohstoff für die chemische Industrie. Bereits heute werden jährlich über 100 Millionen Tonnen Harnstoff auf der Basis von CO₂ und Ammoniak hergestellt.^[3-5] Ebenfalls werden bei der Synthese von Methanol jährlich ca. 14 Millionen Tonnen CO₂ als Additiv zu CO dem Prozess zugegeben.^[5] Eine ganze Reihe weiterer chemischer Prozesse verwenden CO₂ in kleinerem Maßstab oder bieten das Potential zur stofflichen Nutzung von CO₂ (siehe Abbildung 1).^[4-10] Ein Beispiel, welches erst kürzlich den Pilotmaßstab erreicht hat, ist die Synthese von Polyetherpolycarbonatpolyolen, einem Ausgangsmaterial zur Herstellung von Polyurethanen, auf Basis von CO₂ und Epoxiden.^[11-12]

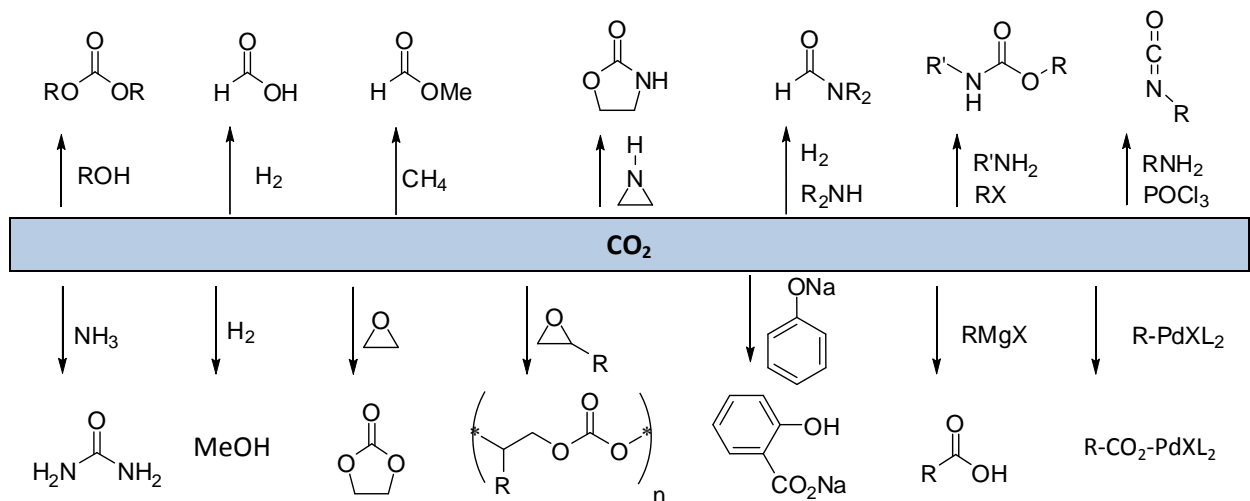
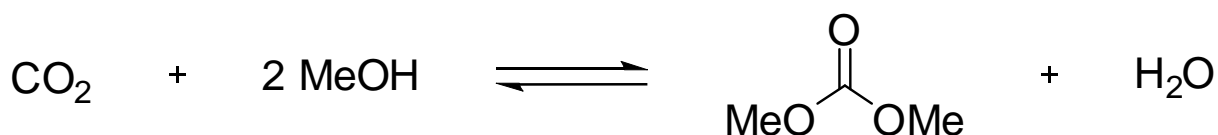


Abbildung 1: Verwendung von CO₂ für potentielle Anwendungen (oben) und in kommerzialisierten Verfahren (unten).^[10]

Ein Gebiet, in dem CO₂ in der Größenordnung von etwa 200.000 Tonnen pro Jahr Verwendung findet ist die Synthese von organischen Carbonaten.^[5] Laut aktuellen Prognosen ist in diesem Bereich von einem besonders starken Zuwachs um etwa das 40-Fache der derzeitigen Produktion, für den Einsatz von CO₂ auszugehen.^[5] Begründet ist dies in der möglichen Verwendung der organischen Carbonate als Intermediate in großmargigen Produktparten wie der Synthese von Polyurethanen oder von Polycarbonaten.^[4] Vor allem Dimethylcarbonat (DMC), welches außerdem als Methylierungsreagenz oder direkt als Endprodukt Verwendung findet, ist für CO₂-basierte Synthesen interessant.^[4]

Ziel dieser Arbeit ist es, im Rahmen des BMBF-Förderprojektes „Dream Reactions“ geeignete Heterogenkatalysatoren zur Aktivierung von CO₂ in der Carboxylierung von Methanol zu entwickeln und die Prozessbedingungen für die Synthese von DMC aus CO₂ und Methanol (Schema 1) zu optimieren. Ebenso soll über geeignete Charakterisierungsmethoden das Verständnis der Reaktion erweitert werden.

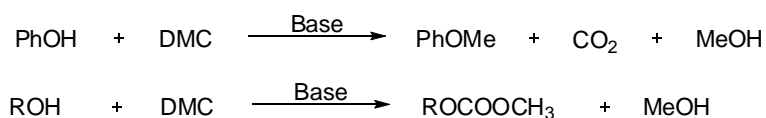


Schema 1: Darstellung von Dimethylcarbonat (DMC) auf der Basis von CO₂ und Methanol.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Verwendung von DMC

In den letzten Jahren ist der Umwelteinfluss ein zunehmend wichtiger Aspekt bei der Wahl von Prozessen und Chemikalien geworden. Hierdurch sowie aufgrund seiner Ungiftigkeit und schnellen biologischen Abbaubarkeit^[13] hat die Verwendung von Dimethylcarbonat als Intermediat in der chemischen Industrie an Bedeutung gewonnen. So kann DMC beispielsweise als Ersatz für hochtoxische Methylierungs- und Carbonylierungsreagenzien wie Phosgen, Methyljodid oder Dimethylsulfat verwendet werden.^[13] Die Reaktivität kann dabei über die Reaktionstemperatur gelenkt werden. Bei Temperaturen um 90 °C erfolgt eine Übertragung der Methoxycarbonylgruppe, wohingegen bei höheren Temperaturen eine Methylierung unter Freisetzung von CO₂ eintritt (Schema 2). Durch die Disproportionierung von Methylphenylcarbonat, welches zuvor durch die Reaktion von Phenol und DMC mit Titan(IV)-alkoxiden als



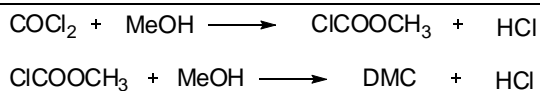
Schema 2: DMC als Methylierungs- oder Methoxylierungsreagenz.

Katalysator hergestellt werden kann, ist es möglich in der Synthese von Diphenylcarbonat und den daraus hergestellten Polycarbonaten auf Phosgen gänzlich zu verzichten.^[14] Ebenso kann DMC aber auch direkt als Endprodukt beispielsweise als Treibstoffzusatz verwendet werden, um die Oktanzahl zu erhöhen,^[13] oder es findet aufgrund seiner hohen Zersetzungsspannung Einsatz als Elektrolyt in Lithium-Ionen-Akkus.^[15]

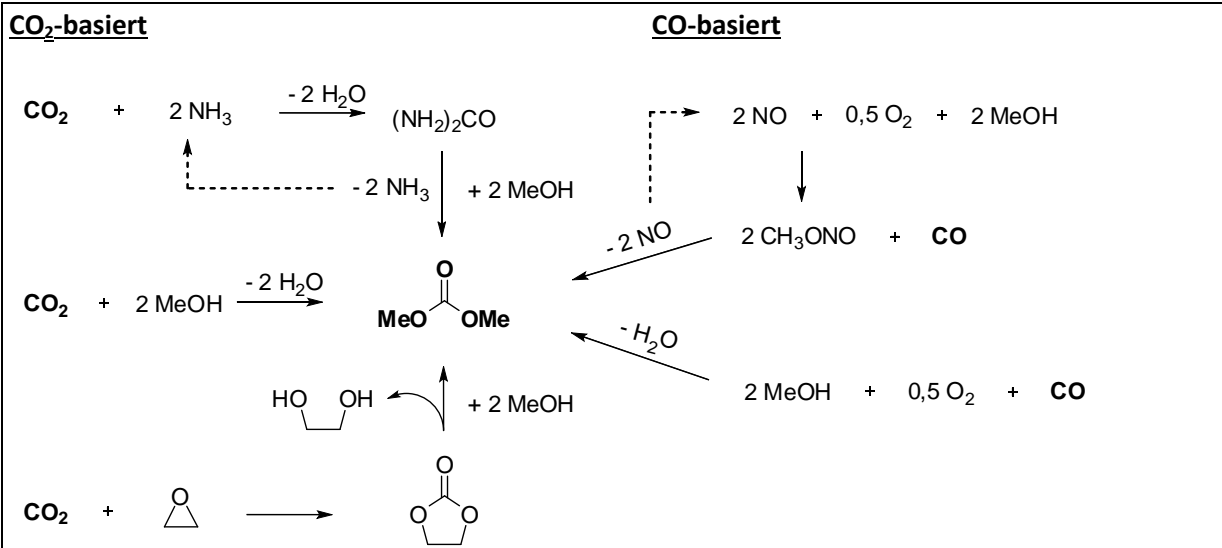
2.2 Herstellung von DMC

Bis in die 1980er Jahre war die Phosgenierung von Methanol die wichtigste Methode zur Herstellung von DMC.^[16] Hierfür wurde Methanol in einem ersten Schritt zu Methylchloroformiat und im nächsten Schritt zu Dimethylcarbonat umgesetzt (Schema 3).^[17-18] Zur Beschleunigung des Folgeschrittes ist es nötig, das als Koppelprodukt entstehende HCl mit Natronlauge aus dem Gleichgewicht zu entfernen.^[18] Wegen der großen Mengen des dabei entstehenden Abfalls und der Toxizität von Phosgen hat dieses Verfahren heute an Bedeutung verloren und ist weitestgehend durch andere Verfahren (Schema 4) ersetzt worden.

Schema 3: Phosgenierung von Methanol zur DMC-Herstellung.



Schema 4: Wege zur Darstellung von Dimethylcarbonat.^[16]



Das derzeit industriell bedeutendste Verfahren ist die oxidative Carbonylierung von Methanol, welche in der Gas- oder Flüssigphase an CuCl- bzw. CuCl₂-Katalysatoren durchgeführt wird. Unpolare, aprotische Lösungsmittel und Zusätze wie Stickstoffbasen, Oniumsalze sowie Alkalierdmetall-, Palladium-, Eisensalze sowie Seltenerd-salze wirken beschleunigend und erhöhen die Selektivität.^[18] Ein weiteres Verfahren ist die Carbonylierung von Methylnitrit nach einem Verfahren von UBE.^[19] Bei der Synthese frei werdendes NO wird durch Reaktion mit Sauerstoff und Methanol wieder in Methylnitrit überführt und in den Prozess eingespeist. Ein auf CO₂ als Rohstoffquelle beruhendes Verfahren basiert auf der Umsetzung von Harn-

stoff, welcher aber aufgrund seiner limitierten Reaktivität mit niederen Alkoholen nicht direkt eingesetzt werden kann. Stattdessen werden zunächst 1,2- oder 1,3-Diole mit Harnstoff zu cyclischen Carbonaten umgesetzt, welche in einem zweiten Schritt mit Methanol zu DMC umgeestert werden.^[20-21] Wegen der großen Mengen an Ammoniak, die hierbei als Koppelprodukt zu Dimethylcarbonat anfallen, ist das Verfahren räumlich an einen Produktionsstandort für Harnstoff gebunden. CO₂ als Rohstoff wird ebenfalls bei der Carboxylierung von Epoxiden wie z.B. Ethylenoxid genutzt. Hierbei entstehen zunächst cyclische Carbonate, welche analog dem letztgenannten Verfahren mit Methanol zu DMC und den, als Koppelprodukt anfallenden Diolen umgeestert werden.^[16]

Die direkte Carboxylierung von Methanol ist eine sogenannte *Dream Reaction*.^[22] Obwohl schon seit den 1980ern beforscht,^[23] ist die Direktsynthese von Carbonaten aus CO₂ und Alkoholen im Rahmen der *Grünen Chemie* verstärkt zum Inhalt aktueller Forschung geworden. Ein Problem, mit dem es sich auseinanderzusetzen gilt, ist die ungünstige Thermodynamik der Reaktion, welche selbst bei Erreichen des chemischen Gleichgewichts nur geringe Ausbeuten zulässt. Aus diesem Grund werden häufig wasserentziehende Mittel eingesetzt, um das Koppelprodukt Wasser zu entfernen und so eine thermodynamische Limitierung zu umgehen. Bei der Reaktionsführung ist sowohl die Verwendung von Homogen- als auch an Heterogenkatalysatoren möglich. Auch die elektrochemische Aktivierung von CO₂ zur Darstellung von DMC wurde untersucht. So konnten Yuan et al. mit den Zusätzen von metallischem Magnesium, Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten und basischen Katalysatoren wie Kaliumcarbonat oder Kaliummethanolat bei einer Reaktionszeit von 24 Stunden Ausbeuten an DMC von bis zu 3,3 % erreichen.^[42] Mit 12 Mol-% [BMIM]Br und Propylenoxid als Dehydrierungsreagenz erzielten Yan et al. bei einer Reaktionszeit von 48 Stunden DMC-Ausbeuten von bis zu 35 %.^[43]

In homogener Phase haben sich vor allem Zinn-, Titan- und Niobkatalysatoren als aktiv erwiesen. Eine Übersicht über einige in der Literatur verwendete Homogenkatalysatoren ist in Tabelle 1 gegeben. Jedoch neigen die meisten Homogenkatalysatoren zur Bildung von Oligomeren oder sind hydrolyseempfindlich,^[44] was einen großen Nachteil darstellt, zumal bei der Bildung von DMC aus Methanol und CO₂ Wasser als Koppelprodukt entsteht. Aus diesem Grund ist der Einsatz von wasserentziehenden Mitteln bei diesen Synthesen unumgänglich. Hinzu kommt die Notwendigkeit, den Katalysator und Hilfsstoffe zur Gewinnung von DMC wieder vom Produktgemisch abtrennen zu müssen. In dieser Hinsicht vorteilhafter ist die Verwendung von heterogenen Katalysatoren. Auf diese soll im nächsten Kapitel eingegangen werden.

Tabelle 1: Übersicht über Homogenkatalysatoren in der Literatur.

Referenz	Katalysator	Dehydratisierungs-reagenz	Reaktionsbed.	Umsatz, Ausbeute oder TON für DMC
[24]	Bu ₂ Sn(OMe) ₂	-	100 °C, 30 bar	TON 0,10
[25]	Bu ₂ Sn(OMe) ₂	-	100 °C, 50 bar	TON 0,98
[26]	Bu ₂ Sn(OMe) ₂	-	150 °C, 66 bar	TON 0,32
[27-28]	Bu ₂ Sn(OMe) ₂	DCC	150 °C, 25 bar	TON 1,2
[27-28]	Bu ₂ Sn(OMe) ₂	Molekularsieb	150 °C, 25 bar	TON 3,2
[29]	Bu ₂ Sn(OMe) ₂ + Bu ₄ PI	Orthoester	170 °C, 300 bar	70% *
[30-31]	Bu ₂ Sn(OMe) ₂	2,2-DMP	180 °C, 300 bar	6% ^M , TON 30, (57% *)
[32]	Ni(OAc) ₂	-	140 °C, 74 bar	2,1% ^M
[33]	Bu ₂ Sn(OMe) ₂	-	145 °C, 50 h, MeOH:CO ₂ = 0,8:1	TON 1
[34]	Bu ₂ Sn(OMe) ₂	MS 3Å	180 °C, 72 h, 300 bar	45% ^{M, eq.}
[35-36]	Nb(OR) ₅	-	137 °C, 30 h, 55 bar	2% ^M
[37]	Bu ₂ Sn(OMe) ₂	Si(OMe) ₄	150 °C, 12 h, 200 bar	TON 3,0
[38]	CuCl + MeOC(O)ONa	DCC	65 °C, 24 h, 50 bar	0,8% ^M (83% *)
[39]	Bu ₂ Sn(OMe) ₂ + ¹	2,2-DMP	180 °C, 24 h, 300 bar	40% *
[39]	Ti(OMe) ₄ + ¹	2,2-DMP	180 °C, 24 h, 300 bar	24% *
[39]	Ti(OMe) ₄ + polyether	2,2-DMP	180 °C, 24 h, 300 bar	55% *
[40]	[Nb(OMe) ₅] ₂	-	150 °C, 30 h, 50 bar	1,8 ^M
[41]	Bu ₂ Sn(OMe) ₂	MeI	70 °C, 6 h, 9000 bar	28%

^M Umsatz auf Basis von Methanol, * Umsatz auf Basis des Trocknungsreagenzes, ^{eq.} Gleichgewichtsausbeute,

¹ [Ph₂NH₂][OTf], DCC = N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid

2.2.1 Heterogenkatalysatoren in der Carboxylierung von Methanol

Katalytisch aktive Heterogenkatalysatoren für die Titelreaktion können entsprechend ihrer Formulierung grob eingeteilt werden in Heteropolysäuren und deren Salze, Metall-Trägerkatalysatoren und Metalloxidkatalysatoren. In älteren Publikationen finden sich außerdem Aluminiumhydroxid^[45], Cersulfat^[45] und in Verbindung mit Methyljodid verschiedene Carbonate^[41, 46] und Kaliumphosphat^[46] als Katalysatoren. Einen Überblick über die, in der Literatur verwendeten Heterogenkatalysatoren ist im Anhang in Tabelle 13 (ab Seite 97) gegeben. Fang et al. konnten zeigen, dass Methyljodid von entscheidender Bedeutung für die Aktivität von Carbonaten (K₂CO₃, MgCO₃ ...) und von Kaliumphosphat ist und ohne Methyljodid keine Reaktion zu DMC stattfindet.^[46] Bemerkenswerterweise konnte jedoch selbst ohne CO₂ in Anwesenheit von Methyljodid mit Kaliumcarbonat als Katalysator die Bildung von DMC beobachtet werden, was darauf hinweist, dass Carbonat direkt im Bildungsmechanismus von DMC involviert ist.^[46] Großer Nachteil ist neben der Giftigkeit von Methyljodid, dass dieses während der Synthese mit freiwerdendem Wasser abreagiert und somit nicht als Co-Katalysator zu verstehen ist.^[46] Aus diesen Gründen, der geringen Aktivität der Katalysatoren und der starken Bildung von DME als Nebenprodukt, sind diese Katalysatoren kaum noch Gegenstand neuer Publikationen.

Für Katalysatoren basierend auf Heteropolysäuren sind in der Literatur hauptsächlich Arbeiten von Aouissi et al.^[47-49], La et al.^[47, 50] und Jiang et al.^[47, 49, 51] zu finden. Als Katalysatoren werden hierbei Phosphorwolframsäure, -molybdänsäure sowie die Salze der

beiden Polysäuren eingesetzt. Wohingegen Jiang et al.^[52] und La et al.^[50] mit $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -basierten Katalysatoren Ausbeuten an DMC von 3,2 % bzw. 5 % und Selektivitäten zu DMC von 100 % angeben, finden Aouissi et al.^[47-49] Umsätze von ca. 1,5 % und eine deutliche Bildung von Dimethoxymethan, Methylformiat und Dimethylether als Nebenprodukte. Die maximale Selektivität zu Dimethylcarbonat beträgt dabei lediglich 70 %. Problematisch an der Verwendung von $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ als Katalysator ist dessen Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie Methanol und Wasser.^[53] Durch Überführung der Heteropolysäure in die Salzform kann die Löslichkeit in Wasser deutlich herabgesetzt werden.^[53] Ebenso vermindert eine höhere Vorbehandlungstemperatur der Katalysatoren die Fähigkeit zur Wasseraufnahme.^[54] So kann $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ nach einer Behandlung bei 200 °C etwa 3,3 Mol Wasser pro Mol $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ aufnehmen. Bei einer Vorbehandlungstemperatur von 300 °C sind dies hingegen nur noch ca. 0,70 Mol Wasser pro Mol der Polysäure.^[54]

Zu den, durch Metall-Träger-Systemen katalysierten Synthesen sind Kupfer-^[55-58], Nickel-^[55-57] und Rhodium-basierte^[59] Katalysatoren bekannt. Von Wang et al.^[57] wurde an Kupfer-Nickel-Katalysatoren ebenfalls die UV-unterstützte Synthese von DMC untersucht. Dabei wurden unter optimierten Bedingungen Methanolumsätze von bis zu 4 % und Selektivitäten zu DMC von etwa 85 % beobachtet.

Die am intensivsten untersuchten Katalysatoren für die Carboxylierung von Methanol sind jedoch Metalloxidkatalysatoren. Unter diesen haben sich vor allem ZrO_2 ^[60-63], CeO_2 ^[45, 64] und CeO_2 - ZrO_2 -Mischoxide^[45, 63, 65-69] als aktiv erwiesen, wobei Ceroxid und Mischoxide mit ZrO_2 aktiver sind als reines ZrO_2 oder sulfatiertes Zirkonoxid.^[65, 68] Von entscheidendem Vorteil bei der Verwendung dieser Katalysatoren ist deren hohe Selektivität zu DMC von nahezu 100 %. Bezüglich der günstigsten Zusammensetzung der Mischoxide besteht jedoch noch Uneinigkeit.^[65-68] Während Tomishige et al.^[68] für einen Molanteil von Cer im Bereich von 20 % bis 30 %, entsprechend einem Stoffmengenanteil an Ceroxid von 25 Mol-% bzw. 37 Mol-%, die höchsten Ausbeuten an DMC erhalten, finden Lee et al.^[66] eine günstigsten Molanteil für Cer von 60 % bzw. 80 %. Zhang et al.^[67] erhalten eine günstigste Zusammensetzung für einen Stoffmengenanteil an Cer von 50 %. Die gefundenen Aktivitäten werden hierbei meist im Zusammenhang mit der Acidität der Proben^[50, 66], ermittelt über NH_3 -Desorptionmessungen bzw. der Basizität der Proben^[66-67], bestimmt über die Adsorption von CO_2 , oder den Einfluss der spezifischen Oberfläche^[65, 67] diskutiert. Eine Korrelation mit der Stärke der sauren oder basischen Zentren konnte jedoch nicht gefunden werden.^[66] Erwähnenswert ist, dass eine ganze Reihe weiterer Oxide wie z.B. Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , MoO_3 , Bi_2O_3 und H-ZSM5, die ebenfalls saure bzw. basische Zentren aufweisen, keine Aktivität zeigen.^[62] Anhand von FTIR-Untersuchungen und weiteren Methoden wie z.B. Chemisorptionsexperimenten mit NH_3 und

CO₂^[44, 62, 67-68, 70-71] geht man inzwischen davon aus, dass zur Aktivierung von CO₂ basische und saure Funktionalitäten in nächster Nachbarschaft vorliegen müssen.

2.2.2 Mechanismus

Vor allem auf dem Gebiet der Komplexchemie wurde in der Vergangenheit stark an der Aktivierung von CO₂ geforscht.^[72-77] Dabei hat sich gezeigt, dass CO₂ meist über eine σ -Bindung am Kohlenstoff, über eine π -Bindung an die C=O-Bindung oder in seltenen Fällen über eine σ -Bindung am Sauerstoff gebunden ist.^[78-79] Die drei Koordinationszustände und die Ansprüche des CO₂ an die Liganden sind in Abbildung 2 dargestellt. CO₂ ist ein schwaches Elektrophil und benötigt Lewis-basische Metallzentren für eine Koordination.^[78] Der Kohlenstoff des CO₂ selbst ist dabei aufgrund der Elektronegativität des Sauerstoffs leicht Lewis-sauer, wohingegen der Sauerstoff Lewis-basisch ist.

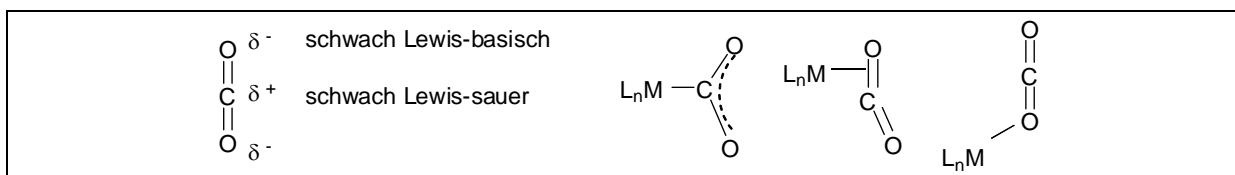
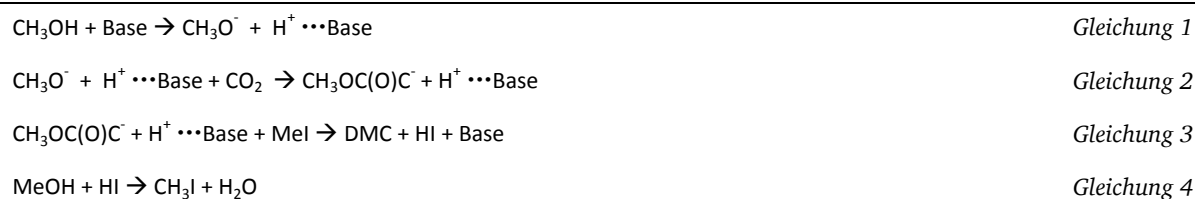


Abbildung 2: Eigenschaften von CO₂ und häufige Bindungssituationen.^[78]

In einem ersten Mechanismus wurde von Fang et al.^[46] 1996 anhand von festen Basen als Katalysator und unter Verwendung von Methyljodid ein Mechanismus (Gleichung 1 bis 4) aufgestellt, der die Interaktion der Reaktionskomponenten mit dem Katalysator rein phänomenologisch beschreibt. Methanol wird dabei von einer Base deprotoniert, die sich bildende Methoxidspezies reagiert mit CO₂ unter Bildung von Hemicarbonat, welches mit Methyljodid zu DMC und HI reagiert. Wasserstoffiodid wird schließlich mit Methanol wieder zu Methyljodid umgesetzt.

Schema 5: Mechanismus nach Fang et al.^[46]

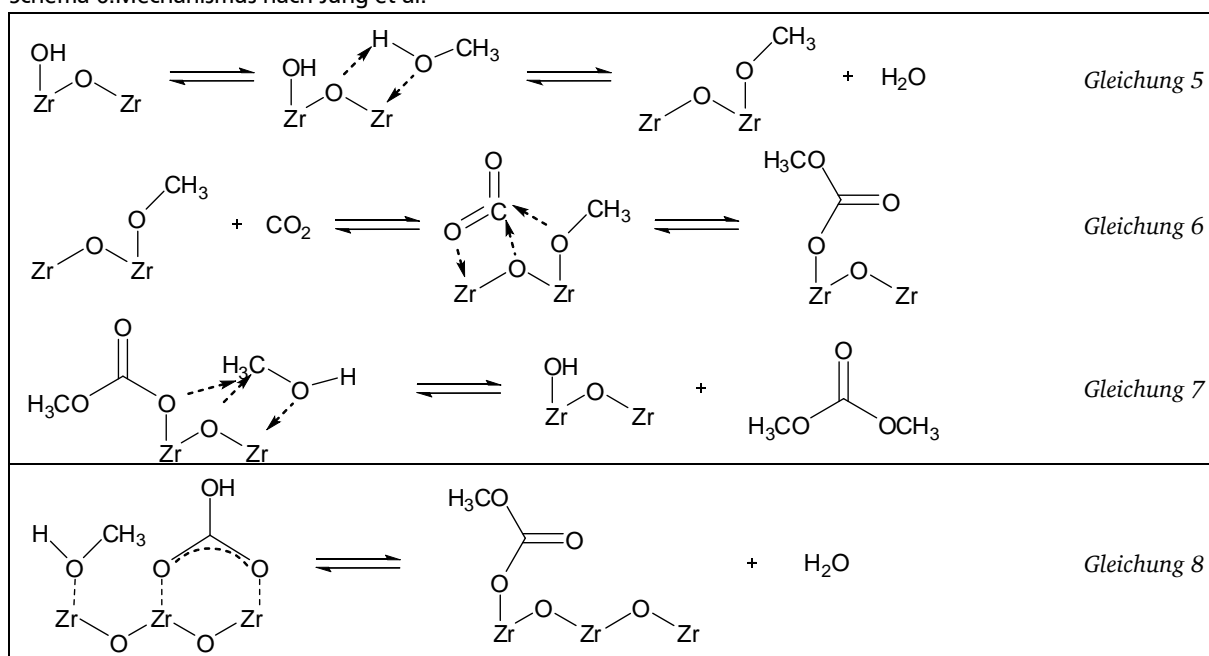


Ein detaillierter Mechanismus wurde von Jung et al. anhand von *in-situ* FTIR-Messungen an tetragonalem und monoklinem Zirkonoxid aufgestellt (Schema 6).^[60-61, 67, 80-81] Auf der Oberfläche des Katalysators adsorbiert Methanol in einem ersten Schritt dissoziativ unter Bildung einer Methoxygruppe. Der Hydroxylwasserstoff des Methanols reagiert hierbei mit einer Hydroxygruppe auf der Oberfläche des Katalysators zu Wasser welches anschließend desorbiert (Gleichung 5). Im Folgeschritt wird CO₂ unter Einbeziehung von Lewis-saurem Zr⁴⁺ und Brønstedt-basischem O²⁻ an einem bifunktionellen Zentrum aktiviert, wodurch die In-

sersion von CO_2 unter Wanderung der Methoxygruppe ermöglicht wird (Gleichung 6). Das dabei gebildete Monomethylcarbonat reagiert anschließend mit Methanol an der Katalysatoroberfläche unter Bildung von Dimethylcarbonat und unter Rückbildung der Oberflächenhydroxygruppe (Gleichung 7). Alternativ kann die Bildung des Methylcarbonats durch Reaktion einer Methoxygruppe mit Hydrogencarbonat erfolgen (Gleichung 8).

In den Untersuchungen von Jung et al. wurde außerdem festgestellt, dass die dissoziative Adsorption von Methanol unter Bildung einer Methoxygruppe an monoklinem Zirkonoxid etwa doppelt so rasch erfolgt als an tetragonalem Zirkonoxid und die Insertion von CO_2 in die Methoxybindung an monoklinem Zirkonoxid deutlich rascher abläuft. Beide Befunde werden von Jung et al. auf die höhere Konzentration und Stärke von Brønsted-basischen OH-Gruppen an monoklinem Zirkonoxid zurückgeführt.

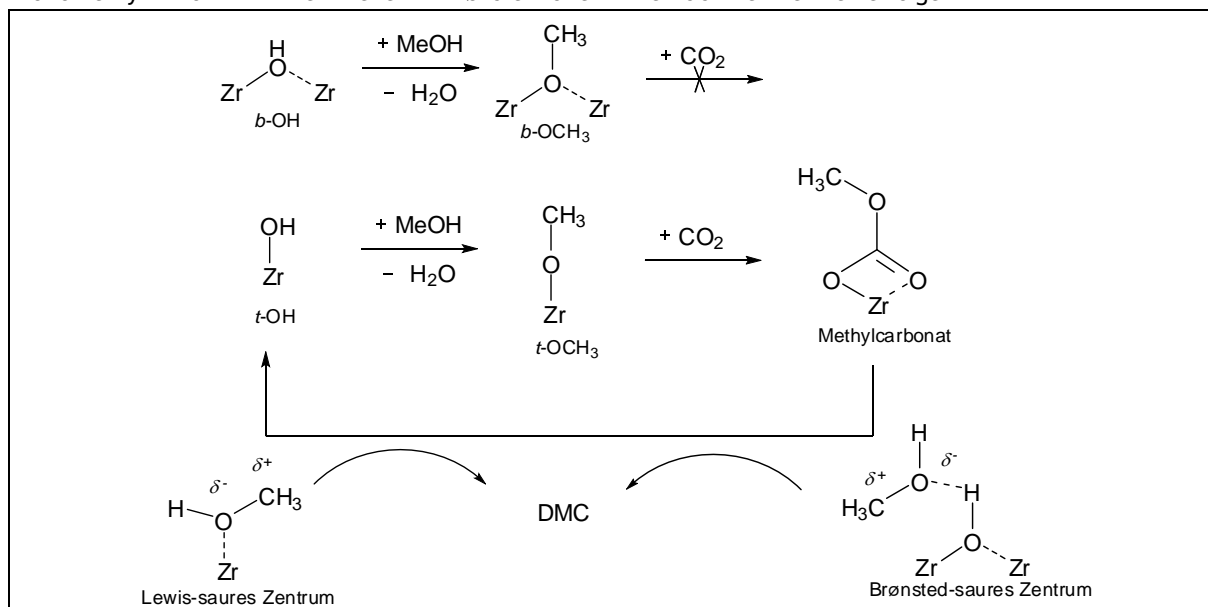
Schema 6: Mechanismus nach Jung et al.^[60-61, 80-81]



Ebenfalls auf der Basis spektroskopischer Untersuchungen kamen Ikeda et al.^[82] mit $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{ZrO}_2$ als Katalysator zum Schluss, dass lediglich die Insertion von CO_2 in monodentat gebundene Methoxygruppen möglich ist, woraus folgt, dass bidentate Methoxygruppen nicht zur Bildung von DMC beitragen (Schema 7). Durch Vergleich von $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{ZrO}_2$ mit unmodifiziertem ZrO_2 , welches im Gegensatz zu $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{ZrO}_2$ nur Lewis-saure Zentren aufwies, fanden sie, dass die Aktivierung von Methanol an Brønsted-sauren Zentren effektiver für die Bildung von DMC ist, als die Aktivierung an Lewis sauren Zentren. Der daraus resultierende Mechanismus ist in Schema 7 dargestellt. Die Reaktion von Methanol mit der Monomethylcarbonat-Spezies stellt hierbei den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. In Übereinstimmung mit den von Ikeda et al. angestellten Überlegungen kamen Jiang et al.^[52] für $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ zu einem äquivalenten Mechanismus.

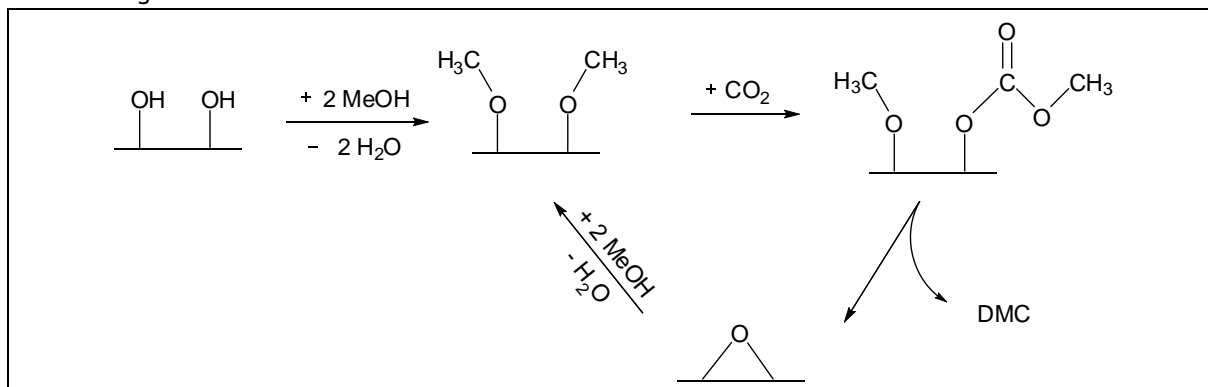
Aresta et al. untersuchten den Mechanismus zunächst ausgehend von der Reaktion von CO_2 und Methanol an einem $[\text{Nb}(\text{OMe})_5]_2$ -Katalysator mittels DFT-Rechnungen.^[40] Hieraus wurden drei mögliche Reaktionspfade für die DMC-Bildung abgeleitet. Der erste Pfad führt über einen intramolekularen Molekültransfer in die Bindung des Methylcarbonats (Weg A). Ein zweiter Weg verläuft über die Insertion eines nicht gebundenen, aber koordinierten Methanols in die Bindung des Methylcarbonats (Weg B). Die Einbeziehung von gleich zwei koordinierten Methanol-Molekülen bei der Insertion stellt den dritten Reaktionspfad dar (Weg C). Energetisch ist der Übergangszustand für Weg A am ungünstigsten, gefolgt von Weg B und Weg C.

Schema 7: Mechanismus nach Ikeda et al.^[82] In bidentat gebundene Methoxygruppen ist die Insertion von CO_2 nicht möglich, weshalb diese nicht zur Bildung von DMC beitragen. Die Aktivierung von Methanol zur Reaktion mit Monomethylcarbonat kann entweder an Brønsted- oder an Lewis-sauren Zentren erfolgen.

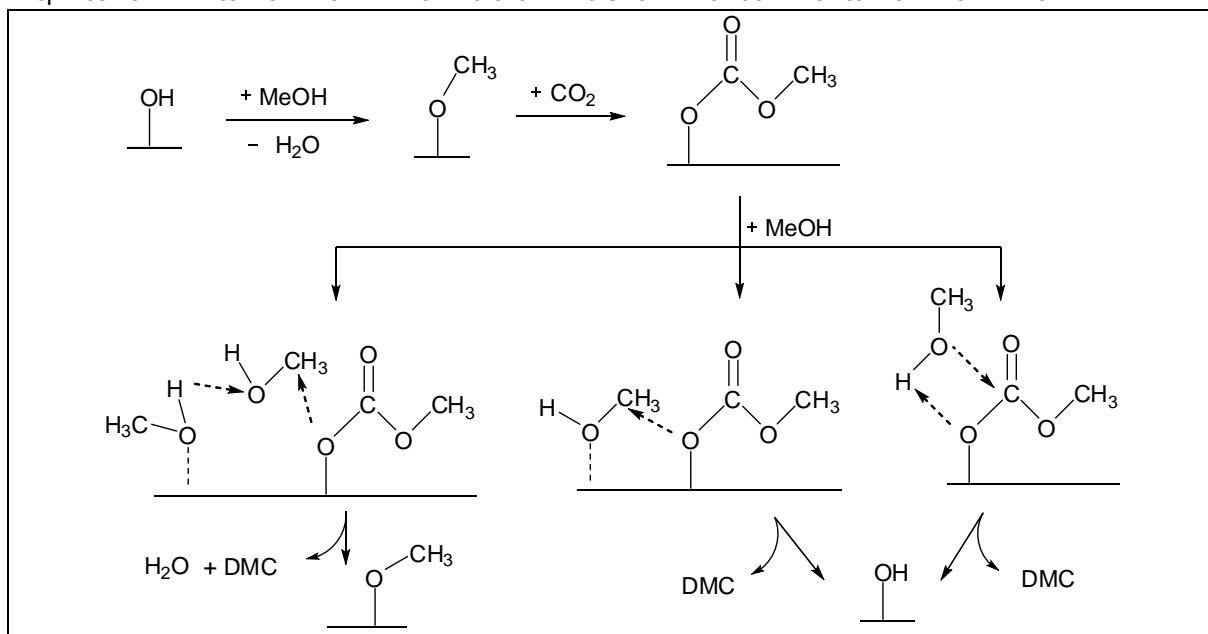


Hierauf aufbauend stellten Aresta et al. einen Mechanismus für die Bildung von Dimethylcarbonat an Heterogenkatalysatoren auf.^[44] Weg A entspricht dabei dem in Schema 8 dargestellten Mechanismus. Auf der Katalysatoroberfläche adsorbieren zunächst zwei Methanolmoleküle in räumlicher Nähe unter Abspaltung von Wasser. Eine der Methoxygruppen reagiert mit CO_2 zu Methylcarbonat, in dessen Bindung die zweite Methoxygruppe insertiert und sich als DMC von der Katalysatoroberfläche abspaltet. Weg B und C stellen entsprechend dem in Schema 9 gezeigten Mechanismus die Insertion von Methanol aus der Gasphase dar. Gemäß dem Fall, dass sich keine Methanol bzw. Methoxyspezies nach Bildung des Methylcarbonates in räumlicher Nähe des Hemicarbonats befindet, so reagiert dieses mit einer benachbarten Hydroxygruppe, desorbiert und zerfällt rasch in die Ausgangsstoffe CO_2 und Methanol (Schema 10).^[83]

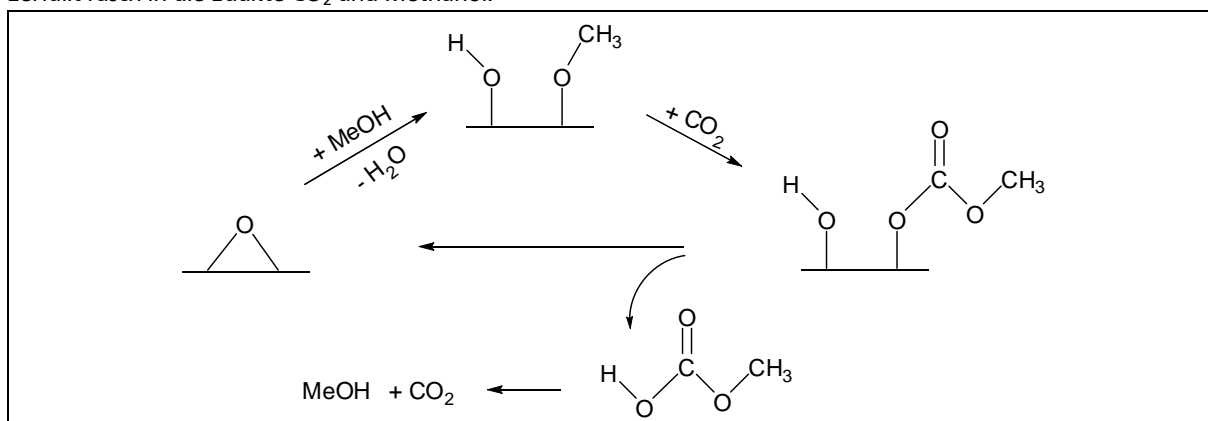
Schema 8: Mechanismus nach Aresta et al.^[44] Methanol adsorbiert auf der Oberfläche eines Katalysators in räumlicher Nähe. Nach Bildung von Methylcarbonat durch Insertion von CO₂ inseriert die zweite Methoxygruppe unter Bildung von DMC.



Schema 9: Mechanismus nach Aresta et al.^[44] Ein Methanolmolekül adsorbiert auf der Oberfläche eines Katalysators und reagiert mit CO₂ zu Methylcarbonat. In dessen Bindung an die Oberfläche inseriert schließlich ein weiteres Methanol entweder mit oder ohne Beteiligung des Katalysators. Ebenso ist es möglich, dass ein in der Gasphase befindliches Methanol durch ein bereits an die Oberfläche koordiniertes Methanol aktiviert wird.



Schema 10: Mechanismus nach Aresta et al.^[44] Befindet sich nach der Bildung des Methylcarbonats durch Insertion von CO₂ in die Bindung einer Methoxyspezies kein Methanol in räumlicher Nähe, so desorbiert Methylcarbonat und zerfällt rasch in die Edukte CO₂ und Methanol.^[83]



2.2.3 Verwendung von ionischen Flüssigkeiten

Ausgehend von mechanistischen Überlegungen, welche auf der Aktivierung von CO₂ an bifunktionellen Zentren beruhen, wurden ebenfalls ionische Flüssigkeiten als Katalysator oder als Additiv in Carboxylierungsreaktionen in Betracht gezogen. Von Zhang et al.^[67] wurde [EMIM]Br mittels Imprägnierung auf Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ aufgebracht und der modifizierte Katalysator anschließend in der Synthese bei Reaktionsbedingungen von 200 bar, 100 °C und einer Reaktionszeit von 24 Stunden eingesetzt. Bei einem molaren Verhältnis [EMIM]Br : Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ von 1:2 fanden Zhang et al. hierbei eine maximale Steigerung der Aktivität gegenüber dem unbehandelten Katalysator um etwa 65 %. Weiterhin wurden von Eta et al.^[84] Alkoxid-basierte ionische Flüssigkeiten bei 120 °C zusammen mit einem Zr-Mg-Oxidkatalysator eingesetzt. Hierbei wurden mit [C4MIM]^[85] auch ohne Zusatz des Katalysators eine Bildung von DMC entsprechend einer TON von 0,7 Mol DMC per Mol ionischer Flüssigkeit gefunden. Nachteilig an dem von Eta et al. vorgestellten Prozess ist jedoch, dass die ionische Flüssigkeit während der Reaktion mit Wasser reagiert und daher von der Reaktionslösung abgetrennt und mit Natriummethanolat regeneriert werden muss, wobei lediglich eine Gesamtausbeute von 75 % erreicht wurde.

2.2.4 Einfluss der Reaktionsbedingungen

Bei der Carboxylierung von Methanol sind selbst unter optimierten Reaktionsbedingungen aufgrund der ungünstigen Thermodynamik der Reaktion nur geringe Ausbeuten an DMC möglich. Daher sind neben einer ausreichenden Aktivität der eingesetzten Katalysatoren Maßnahmen nötig, um die Lage des Gleichgewichtes zu Gunsten der DMC-Bildung zu verschieben und durch Entfernen des Koppelproduktes Wasser die Produktbildung voranzutreiben. Im Folgenden soll zunächst auf die Thermodynamik der Reaktion und den Einfluss der Reaktionsbedingungen eingegangen werden.

Die Temperatur hat maßgeblich über die Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^\ominus_{(T)}$ Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts. Für die Bildung von DMC in flüssiger Phase (Gleichung 9) erhält man nach Gleichung 10 für die molare Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^\ominus_{l, 25^\circ\text{C}}$ einen Wert von -27,90 kJ·mol⁻¹ auf Basis der Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H^\ominus_{25^\circ\text{C}}$.^[86] Die molare freie Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r G^\ominus_{l, 25^\circ\text{C}}$ berechnet sich analog aus den molaren freien Standardbildungsenthalpien $\Delta_f G^\ominus_{25^\circ\text{C}}$ nach Gleichung 11 zu +26,21 kJ·mol⁻¹. Für eine Reaktion in der Gasphase (Gleichung 12) erhält man entsprechend Gleichung 13 und 14 für $\Delta_r H^\ominus_{g, 25^\circ\text{C}} = -17,69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta_r G^\ominus_{g, 25^\circ\text{C}} = +37,33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Abhängig von den zur Berechnung herangezogenen Quellen der einzelnen Bildungsgrößen sind auch andere Werte für $\Delta_r H^\ominus_{25^\circ\text{C}}$ und $\Delta_r G^\ominus_{25^\circ\text{C}}$ möglich. Insbesondere für Dimethylcarbonat finden sich in der Literatur Streuungen der Bildungsgrößen im Bereich von 2 %, da diese meist über Gruppenbeitragsmethoden geschätzt wurden.^[87-88] Ein

Überblick zu den thermodynamischen Bildungsgrößen der an der Reaktion beteiligten Komponenten ist in Tabelle 2 gegeben.

Da sowohl für die Gasphasenreaktion als auch die Reaktion in flüssiger Phase eine exotherme Reaktion vorliegt, ist mit einer Temperaturerhöhung nach dem Prinzip von Le Chatelier ein Rückgang der Gleichgewichtsausbeute an DMC verbunden. Quantitative Aussagen bezüglich des Temperatureinflusses lassen sich über die Abhängigkeit gemäß Gleichung 15 treffen, aus welcher sich Ausdruck 18 mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung ableiten lässt. Hierbei wurde angenommen, dass die Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^\ominus$ temperaturunabhängig ist. Ist diese Annahme nicht mehr gültig, so muss die Änderung der Enthalpie mit der Temperatur gemäß Gleichung 19 unter Einbeziehung der Änderung der spezifischen Wärmekapazitäten berücksichtigt werden.

$2 \text{ MeOH(l)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{DMC(l)} + \text{H}_2\text{O(l)}$		Gleichung 9
$\Delta_r H^\ominus_{l, 25^\circ\text{C}} = -613,78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 285,83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 2 \cdot (-239,1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 393,51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [88]		Gleichung 10
$= -27,90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		
$\Delta_r G^\ominus_{l, 25^\circ\text{C}} = -464,23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 237,14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 2 \cdot (-166,60) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 394,38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [88]		Gleichung 11
$= +26,21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		
$2 \text{ MeOH(g)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{DMC(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$		Gleichung 12
$\Delta_r H^\ominus_{g, 25^\circ\text{C}} = -570,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 241,82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 2 \cdot (-200,66) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 393,51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		Gleichung 13
$= -17,69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		
$\Delta_r G^\ominus_{g, 25^\circ\text{C}} = -452,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 228,57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 2 \cdot (-161,96) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 394,38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		Gleichung 14
$= +37,33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		

(K_p ; K_x = Gleichgewichtskonstante, x_i = Stoffmengenanteil, p = Gesamtdruck, p_i = Partialdruck, v_i = Reaktionskoeffizient)

Tabelle 2: Standardbildungsenthalpien und freie Standardbildungsenthalpien der an der Reaktion beteiligten Komponenten.

Angaben in kJ mol^{-1}	MeOH		CO ₂		DMC		H ₂ O	
	(l)	(g)	(g)	(l)	(g)		(l)	(g)
$\Delta_f H^\ominus_{298\text{K}}$	-238,66	-200,66	-393,51	-613,8 ^[88] -613,78 ^[86] -618,74 ^[89] -607,27 ^[90] -608,7±0,4 ^[91]	-570,7±0,6 ^[91]		-285,83	-241,82
$\Delta_f G^\ominus_{298\text{K}}$	-166,27	-161,96	-394,36	-464,2 ^[88]	-452,4±5% ^[92] * -456,15 ^[93-94] -466,85 ^[87]		-237,13	-228,57

* nach Aspen Plus[®][92] (entnommen der Datenbank APV71Pure22, Fehler < 5%)

Vor Erreichen des Gleichgewichts führt eine Temperaturerhöhung aufgrund der Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zu einer höheren Bildungsgeschwindigkeit von DMC, weshalb unter Berücksichtigung der Thermodynamik ein Ausbeutemaximum für DMC zu erwarten ist. Die Menge an gebildetem DMC und die Lage des Maximums sind dabei abhängig von der

Aktivität der verwendeten Katalysatoren und den Reaktionsbedingungen. In der Literatur findet man entsprechende Daten in Publikationen von Zhang et al.^[69] oder Tomishige et al.^[68, 71]

$$\ln(K_a)_T = \frac{-\Delta_r G^\ominus_T}{RT} \quad \text{Gleichung 15}$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{\Delta_r G^\ominus_T / RT}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{1}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\ominus_T}{T} \right) \quad \text{Gleichung 16}$$

mit der Beziehung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung folgt:

$$\frac{1}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\ominus_T}{T} \right) = - \left(\frac{\Delta_r H^\ominus_T}{T^2} \right) \quad \text{Gleichung 17}$$

daraus ergibt sich:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus_T}{RT^2} \Rightarrow \ln K_{(T_2)} = \ln K_{(T_1)} - \frac{\Delta_r H^\ominus_T}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{Gleichung 18}$$

$$dH = C_p dT \Rightarrow \Delta_r H^\ominus_{T_2} = \Delta_r H^\ominus_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1) \quad \text{Gleichung 19}$$

(K_a = Gleichgewichtskonstante; $\Delta_r G^\ominus$ = freie Standardbildungsenthalpie; $\Delta_r H^\ominus$ = Standardbildungsenthalpie; C_p = spezifische Wärmekapazität)

Nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges ist die Reaktion zu DMC mit steigendem Reaktionsdruck begünstigt, da hierbei drei Moleküle zu zwei Molekülen umgesetzt werden, und so das System einer Druckerhöhung durch Reaktion entgegenwirken kann. Die Änderung des Druckes hat dabei jedoch nur einen geringen Einfluss auf die Größe der Gleichgewichtskonstante, welche unter der Annahme idealen Verhaltens gänzlich unabhängig vom Reaktionsdruck ist. Die nach Le Chatelier zu erwartende Änderung der chemischen Zusammensetzung bei Veränderung des Reaktionsdruckes wird vielmehr dadurch erreicht, dass das reagierende System bei Druckänderung den Gleichgewichtszustand entsprechend der Stöchiometrie der Reaktion durch Anpassen der Partialdrücke wieder einstellt.

Bezüglich der Kinetik der Reaktion wird eine Abhängigkeit der DMC-Bildungsgeschwindigkeit vom CO_2 -Druck nach erster Ordnung gefunden.^[86] Jedoch sind auch von diesem Verhalten abweichende Abhängigkeiten bekannt. So wird von Cai et al.^[95] mit Kaliummethanolat und Methyljodid als Katalysator bei 20 bar und 70 bar ein Maximum der DMC-Ausbeute gefunden mit einem Minimum der DMC-Ausbeute bei ca. 45 bar. Einen ähnlichen Druckeinfluss beobachten Jiang et al.^[51] mit $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -basierten Katalysatoren mit Maxima bei 40 bar und 80 bar. Von Choi et al.^[34] wird hingegen mit $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ als Homogenkatalysator und Molekularsieb als wasserentziehendem Zusatz ein linearer Zusammenhang bis 300 bar

gefunden. Hou et al.^[96] untersuchten den Einfluss des Drucks im nahekritischen Bereich. Von ihnen wird bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C und einem Verhältnis von Methanol zu CO₂ von 3:7 bis zum Erreichen des kritischen Punktes ein Anstieg des Gleichgewichtsumsatzes mit steigendem Druck beobachtet. Höhere Drücke führten zu einem Rückgang des Umsatzes.

2.2.5 Entfernung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch

Bei der Carboxylierung von Methanol sind selbst unter optimierten Reaktionsbedingungen aufgrund der ungünstigen Thermodynamik der Reaktion nur geringe Ausbeuten an DMC möglich. Um die Ausbeute an DMC zu erhöhen wird daher Wasser, das Koppelprodukt zu DMC, aus dem Reaktionsgemisch entfernt und so die Produktbildung vorangetrieben. Dies kann über chemische Zusätze oder aber mittels physikalischer Trocknungsmittel erfolgen. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Abtrennung des Wassers mittels Membranen.

Als chemische Dehydratisierungsreagenzien kommen in der Literatur vielfach Epoxide zum Einsatz.^[97-101] Diese reagieren zunächst mit CO₂ zu den cyclischen Carbonaten und werden anschließend mit Methanol zu Dimethylcarbonat und Diolen umgesetzt.^[102] Unter Umständen werden auch Hilfsstoffe wie metallisches Magnesium zugesetzt.^[98] Nachteilig an der Verwendung von Epoxiden ist, neben dem Auftreten von Nebenprodukten aufgrund von unvollständiger Umesterung der cyclischen Carbonate und der aufwendigeren Aufarbeitung, dass die Epoxide stöchiometrisch zu DMC eingesetzt werden müssen und die resultierenden Dirole eines Abnahmemarkts bedürfen, um nicht als Abfall anzufallen. Weitere in der Synthese von DMC getestete Dehydratisierungsreagenzien sind DCC,^[27-28] Orthoester wie z.B. Si(OMe)₄,^[29] Acetonitril^[103] oder Acetale wie beispielsweise 2,2-Dimethoxypropan.^[30-31, 39, 65] Auch als Hilfsstoff eingesetzte Zusätze wie Methyljodid^[46, 86, 104-105] oder metallisches Magnesium^[97] reagieren mit Wasser und müssen daher als Dehydratisierungsreagenzien angesehen werden. Ein Ansatz mit Alkoxid-basierten ionischen Flüssigkeiten, welche unter Reaktionsbedingungen mit Wasser reagieren und später in der Hydroxyd-Form abgetrennt und regeneriert werden können, wurde von Eta et al. untersucht (siehe auch Abschnitt 2.2.3).^[84]

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dem Methanol bereits vor dessen Umsetzung mit CO₂ Wasser zu entziehen und diese Intermediate wie beispielsweise Dimethylether, Acetale oder Orthoester mit CO₂ umzusetzen (Abbildung 3).^[10] Die Darstellung von DMC auf Basis von Dimethylether ist jedoch aus thermodynamischen Gründen nicht möglich.^[106]

Aus Sicht der Regenerierbarkeit eignen sich physikalische Trocknungsmittel wie Molekularsiebe besser zum Entfernen von Wasser. Nachteilig an der Verwendung von Molekularsieb ist jedoch deren begrenzte Fähigkeit, Wasser bei hohen Temperaturen binden zu können. Daher wurde Molekularsieb von Choi et al.^[34] in einem externen Reaktorkreislauf verwendet und das Reaktionsgemisch vor der Entfernung des Wassers abgekühlt. Dabei wurden unter opti-

mierten Bedingungen (15 g Molsieb 3 Å, 72 h, 2 mMol $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, 4 mL bzw. 100 mMol MeOH, 300 bar, 180 °C) Ausbeuten an DMC von bis zu 50 % erhalten.

Von Li et al. wurde unter Reaktionsbedingungen bei einer Temperatur von 180 °C Molekularsieb-4 Å in Kombination mit Propylenoxid verwendet.^[100]

Erst kürzlich beschrieben wurde von Chen et al. die Verwendung eines Molekularsieves als Support für Ni-Cu-Katalysatoren in einem kontinuierlichen Prozess bei 120 °C und einem Druck von 11 bar.^[107] Vor dem Umsatzrückgang, welcher durch die Erschöpfung der Wasseraufnahmefähigkeit des Molekularsiefs bedingt ist, wurden Ausbeuten an DMC von bis zu 5 % erreicht.

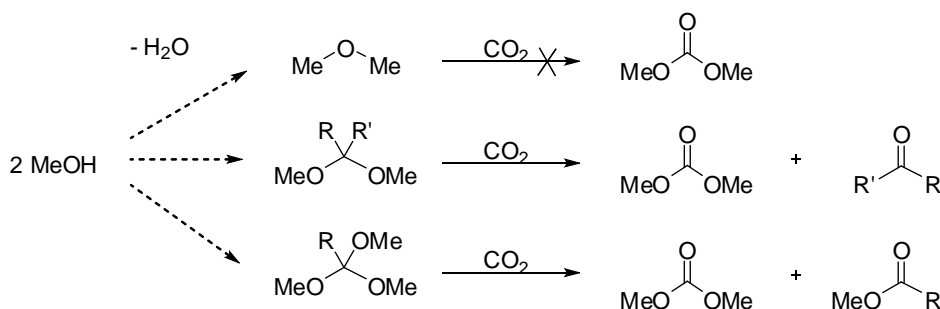


Abbildung 3: Wasserfreie Methanolintermediate zur Herstellung von DMC.^[10]

Eine alternative Methode, die eine aufwendige und meist auch energieintensive Regenerierung von Trocknungsmitteln umgeht, ist die Verwendung von Membranen zur Abtrennung von Wasser unter Reaktionsbedingungen. Hierauf soll im nächsten Kapitel näher eingegangen werden.

2.3 Poröse Membranen und Membranreaktoren

Am Beginn eines Trennproblems steht die Auswahl der richtigen Membran. Diese richtet sich zunächst nach der Größe der zu trennenden Teilchen, also der Molekülgröße. In Abbildung 4 ist eine schematische Übersicht zu Membranen für Trennaufgaben kleiner 10 μm gegeben, beginnend mit Membranen im makroporösen Bereich, welche sich zum Beispiel zum Abtrennen von Kolloiden (Mirkofiltration) eignen.^[108] Bei Membranen zur Abtrennung von Makromolekülen mit kleineren Poren im mesoporösen Bereich (2 nm bis 50 nm) spricht man von Ultrafiltration.^[108] Für die Abtrennung kleinerer Teilchen im niedermolekularen Bereich werden schließlich Membranen mit Mikroporen, also kleiner 2 nm, benötigt.^[108] Abhängig vom Verfahren spricht man hierbei von Pervaporation, Gaspermeation oder Membrandestillation.

Die zugrundeliegenden Transportmechanismen durch die Membran richten sich dabei im Wesentlichen danach, wie ähnlich sich der Porendurchmesser und die mittlere freie Weglänge der Teilchen bzw. der Teilchendurchmesser sind. In Abbildung 5 sind diese Mechanismen

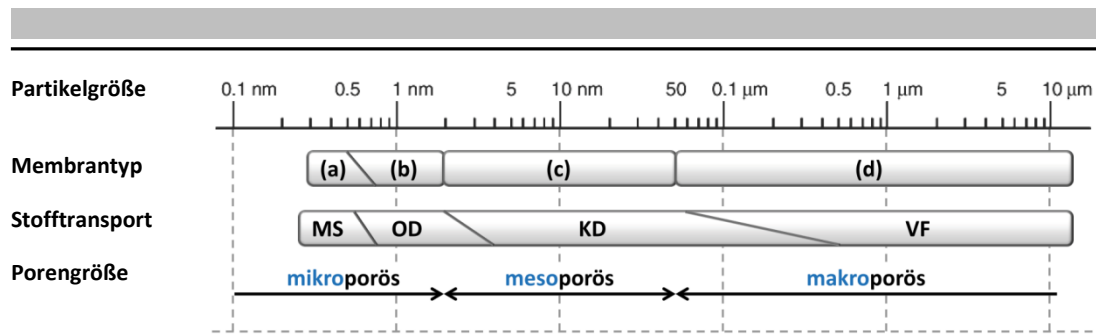


Abbildung 4: Membrantypen und vorherrschende Transportmechanismen.^[109]

(a) Molekularsieb-Membran (c) mesoporöse Membran | (MS) Molekularsieb (OD) Oberflächendiffusion
(b) nanoporöse Membran (d) makroporöse Membran | (KD) Knusenddiffusion (VF) Viskoser Fluss

anschaulich illustriert. So kommt es mit kleiner werdenden Poren nach dem rein konvektiven viskosen Fluss, dessen Triebkraft der Druckgradient über die Membran ist, zu molekularer Diffusion. Hierbei ist der Porendurchmesser kleiner als bei viskosem Fluss, aber größer als die mittlere freie Weglänge der Teilchen, wodurch der Transportwiderstand durch Molekülstöße hervorgerufen wird.^[110-111] Bei der Knusenddiffusion ist schließlich der Porendurchmesser kleiner als die mittlere freie Weglänge der Moleküle und die Stoßwahrscheinlichkeit der Teilchen mit der Porenwand gegenüber Zwischenteilchenstößen deutlich erhöht. Dadurch bewegen sich die Teilchen unabhängig voneinander. Ist eine ausreichende Affinität der Moleküle gegenüber der Membran vorhanden, so adsorbieren die Komponenten auf der Porenoberfläche und bewegen sich bei ausreichender Mobilität durch Oberflächendiffusion entlang der Pore. Bei mesoporösen Membranen kann es außerdem aufgrund des Kapillardruckes kondensierbarer Komponenten zu einer Kapillarkondensation kommen. Hierbei sind hohe und selektive Stoffströme möglich.^[112] Liegen die Porendimensionen in der Größenordnung der Moleküldurchmesser, wie es bei Molekularsieben oder Zeolithen oft der Fall ist, kann ein Molekül nicht von seinem Nachfolger überholt werden. Hierbei spricht man von konfigureller Diffusion. Die wandernden Moleküle unterliegen ständigen Wechselwirkungen mit der Porenoberfläche, sodass diese Wechselwirkungen den Stofftransport bestimmen.^[112] Ein Modell der verschiedenen Transportmechanismen ist in Abbildung 5 dargestellt. Dabei wird der Stofftransport durch die Membran umso selektiver, je mehr der Porendurchmesser dem Moleküldurchmesser der permeierenden Teilchen entspricht. Nachteilig ist jedoch, dass der Stoffstrom ebenfalls mit dem Porendurchmesser sinkt.

Für eine weitere Differenzierung der auszuwählenden Membran ist es nötig, die kinetischen Durchmesser der an der Reaktion beteiligten Komponenten zu betrachten. Vereinfacht beschreibt der kinetische Durchmesser den kleinsten Durchmesser, den das Molekül seiner Umgebung präsentiert.^[113] Bestimmt werden kann er aus Viskositätsdaten, aus der van der Waals'schen Gleichung und aus der Wärmeleitfähigkeit. Nicht unerwähnt soll an dieser Stelle bleiben, dass neben dem kinetischen Durchmesser auch weitere Eigenschaften wie das Molekulargewicht, die Polarität, die Polarisierbarkeit, das Dipolmoment und die statistische

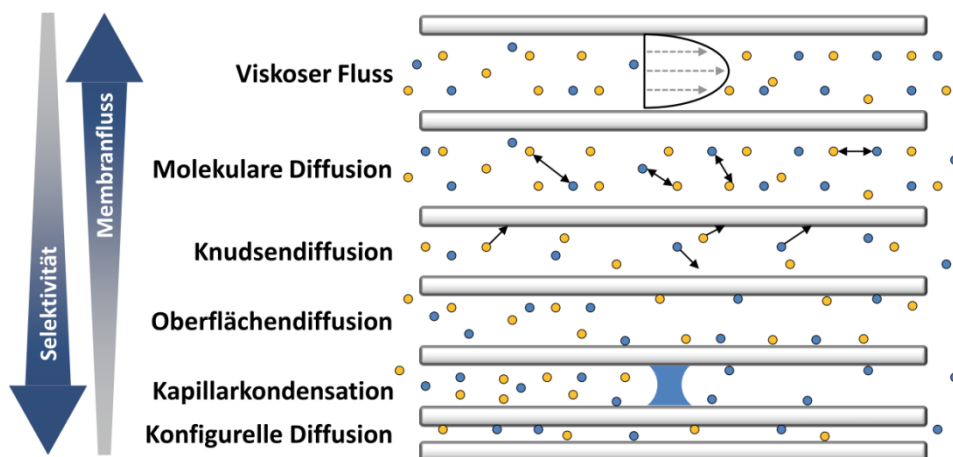


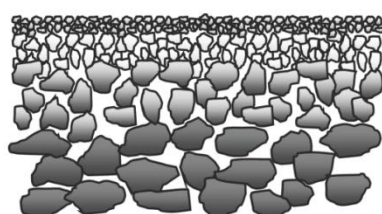
Abbildung 5: Stofftransportmechanismen in porösen Membranen. Mit freundlicher Genehmigung von Herrn Dr. Hamel.^[112]

Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Molekülkonformation für die Trennung eine wichtige Rolle spielen können.

Für die Carboxylierung von Methanol sind die kinetischen Durchmesser der beteiligten Komponenten in Tabelle 3 angegeben. Nach Dong et al. beträgt dieser für DMC 4,7-6,3 Å.^[114] Mit einem kinetischen Durchmesser von 2,6 Å besitzt Wasser den kleinsten Moleküldurchmesser und sollte daher durch größenselektive Membranen vom Reaktionsgemisch abgetrennt werden können. Membranen, die hierfür in Frage kommen, sind Pervaporationsmembranen. Da die trennaktiven Membranen nur eine sehr geringe Dicke aufweisen, sind diese wie in Abbildung 6 (links) dargestellt, typischerweise auf grobporigere Zwischenschichten aufgebracht, um die mechanische Stabilität bei ausreichendem Fluss durch die Membran zu gewährleisten.

Tabelle 3: Kinetische Durchmesser der an der Carboxylierung von Methanol beteiligten Komponenten.

H ₂ O ^[115]	MeOH ^[116]	CO ₂ ^[116]	DMC ^[114]
2,6 Å	3,8 Å	3,3 Å	4,7-6,3 Å



Membran
Zwischenschichten
Support

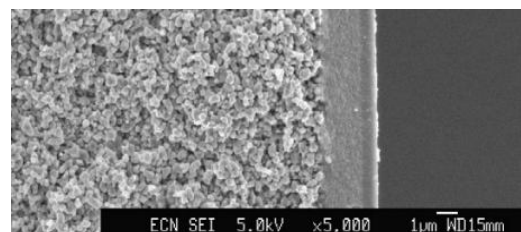


Abbildung 6: Schematischer Aufbau einer keramischen Pervaporationsmembran (links).^[123] SEM-Aufnahme der trennaktiven Schicht der HybSi®-Membran auf Support (rechts).^[120]

Rechts: Nachdruck aus "Journal of Membrane Science", Volume 380, H.M. van Veen, M.D.A. Rietkerk, D.P. Shanahan, M.M.A. van Tuel, R. Kreiter, H.L. Castricum, J.E. ten Elshof, J.F. Vente, "AminoPushing membrane stability boundaries with HybSi® pervaporation membranes", 124-131, 2011, mit Erlaubnis von Elsevier.

Für die Trennung speziell für DMC/Methanol/Wasser-Gemischen findet man in der Literatur oftmals Membranen basierend auf Polymeren wie zum Beispiel Chitosan.^[115, 117] Nachteil der Polymermembranen für deren Einsatz in der Carboxylierung von Methanol ist jedoch, dass diese wie im Fall der Chitosan-Membranen bei hohen Temperaturen oftmals nicht stabil sind und somit deren Verwendung aufgrund der nötigen Reaktionstemperaturen für die Carboxylierung von Methanol nicht in Frage kommt. Anorganische Membranen haben diese Nachteile nicht, sind jedoch in der Herstellung deutlich teurer.^[118] Ein weiterer Aspekt ist, dass viele der zur Entwässerung von organischen Lösungsmitteln genutzten Membranen zu große Poren besitzen, die auch durchlässig für Methanol sind.^[119] Um die Selektivität der Membranen zu erhöhen ist es möglich, die Oberflächen der Membranen zu funktionalisieren. Beispielsweise wurde von der Firma Pervatech die Oberfläche von Silicamembranen mit siliconorganischen Funktionalitäten modifiziert.^[120] Diese so genannte HybSi[®]-Membran^[121-122] ist laut Angaben des Herstellers auch in der Lage, selektiv Wasser von Methanol abzutrennen. Eine Aufnahme der trennaktiven Schicht auf einem α -Al₂O₃-Support mit einer mesoporösen Zwischenschicht ist in Abbildung 6 (rechts) dargestellt. Die oberste Schicht besitzt eine Dicke von lediglich 0,1 μ m.

Zeolithmembranen sind eine recht neue Klasse von Membranen zur Entwässerung von Alkoholen.^[118] Sie eignen sich aufgrund ihrer wohl definierten, uniformen Porenstruktur besonders für größenselektive Trennprobleme und sind thermisch stabiler als Silicamembranen.^[118] Bisher in der Literatur beschrieben ist die Synthese von Membranen, basierend auf FAU, MOR, FER, GIS(P), SAPO-34, Zeolith T und A, BEA und mesoporösem UTD-1.^[118] Vor allem Zeolith-A-Membranen, die prinzipiell in der Lage sind, Moleküle größer 4,1 Å zurückhalten, waren oft Gegenstand von Untersuchungen. Bis heute existieren aber nur wenige Publikationen zu einer erfolgreichen Verwendung von Zeolith-A-Membranen. Die meisten Autoren berichten hierbei von Selektivitäten, wie sie für eine Knudsen-Diffusion durch die Membrane zu erwarten wären, was auf zwischenkristalline Poren hinweist.^[118] Jedoch werden auch für die Trennung von Methanol und Wasser Trennfaktoren von bis zu 5700 bei 105 °C und einem Flux von 3,50 kg·m⁻²·h⁻¹ beschrieben.^[124]

Um im Fall der Carboxylierung von Methanol das Wasser vom Reaktionsgemisch effektiv entfernen zu können und dadurch die Produktbildung voranzutreiben, ist es günstig, Reaktionsraum und die Membran zu kombinieren. Dies kann am einfachsten durch Einbringen des Katalysators als lose Schüttung in eine rohrförmige Membran erfolgen, wie in Abbildung 7 schematisch dargestellt. Der Feed beinhaltet dabei die Ausgangskomponenten der Reaktion, also Methanol und CO₂, die dann am Katalysator zu DMC und Wasser umgesetzt werden. Um den Abtransport von Wasser auf der Permeatseite zu erleichtern, kann diese mit einem Sweepgas durchspült werden. Dies ermöglicht außerdem das Einstellen eines

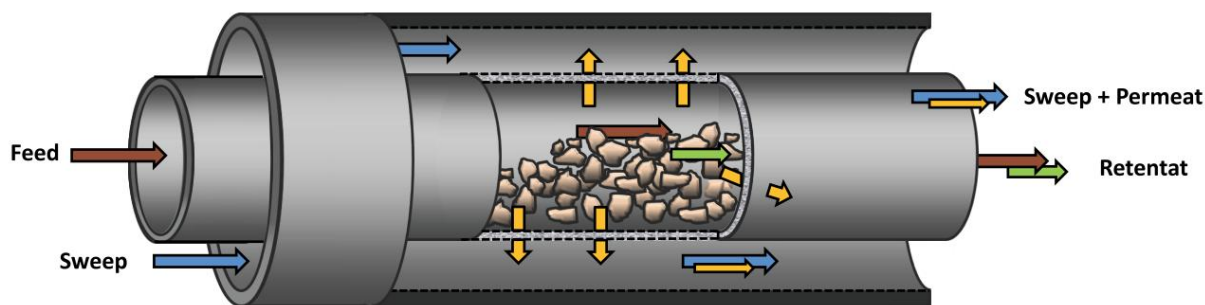


Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines „packed-bed membrane reactors“^[118] (PBMR).

definierten Differenzdruckes über die Membran bei veränderlichem Druck im Reaktionsraum. Das Dimethylcarbonat wird schließlich zusammen mit nicht umgesetztem Edukt als Retentat entnommen.

Obwohl diese Entfernung von Wasser über Membranen eine sehr elegante Methode zur Steigerung des Umsatzes ist, findet sich in der Literatur nur ein einziges Beispiel, bei der Membranen in der Carboxylierung von Methanol eingesetzt wurden. In der betreffenden Publikation wurden von Li et al.^[58] insgesamt drei rohrförmige, geträgerte Membranen hergestellt und mit MgO-SiO₂-geträgerten Kupfer-Nickel-Katalysatoren getestet. Im Einzelnen waren dies eine mesoporöse Silika-Membran, eine Polyimid-Silika-Membran und eine Polyimid-Titanoxid-Membran. Dabei konnte eine Steigerung des Methanolumsatzes zwischen 23 % und 40 % erreicht werden. Die Selektivität zu DMC wurde nur geringfügig beeinflusst und erhöhte sich zwischen 1,4 % und 6 % gegenüber einem Referenzversuch.

Ebenfalls wurden von der Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences mit dem Projekt „Development of a Catalytic Membrane Reactor for Water Removal in Equilibrium-Limited Reactions in Supercritical CO₂“ mit Beginn 2005, die Herstellung von DMC aus Methanol und CO₂ beschrieben und Messungen zur Aktivität von Katalysatoren als auch davon unabhängige Messungen zur Abtrennung von Wasser aus Edukt-Produkt-Gemischen angestellt.^[125-126] Jedoch lassen sich bis heute in der Literatur keine Veröffentlichungen finden, in welchen die Membranen zur Ausbeutensteigerung unter Verwendung von Katalysatoren genutzt wurden.

3 Aufgabenstellung

Die Gewinnung von Dimethylcarbonat (DMC) über die Carboxylierung von Methanol und der Verwendung von DMC wird ein großes Potential zugesprochen.^[4] Die Herstellung von DMC aus CO₂ ist jedoch aufgrund der hohen Aktivierungsenergie und der ungünstigen Gleichgewichtslage der Reaktion sehr herausfordernd und ist in der Regel mit geringen Umsätzen und Reaktionsgeschwindigkeiten behaftet.

Ein erstes Ziel dieser Arbeit ist es, geeignete Heterogenkatalysatoren für die chemische Umsetzung von CO₂ mit Methanol zu DMC zu identifizieren. In den darauf folgenden Schritten sollen die Einflüsse der Prozessbedingungen untersucht und die Katalysatoren weiter optimiert werden. Um die Ausbeute an DMC zu steigern sollen außerdem Strategien erprobt werden, die durch Entfernung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch die Bildung von DMC vorantreiben. Neben den Ausbeute-orientierten Zielsetzungen dienen optische Charakterisierungsmethoden wie die Infrarot-Spektroskopie in diffuser Reflektion (DRIFTS), und physikalische Methoden wie die Bestimmung der Kristallinität und der spezifischen Oberfläche dem Verständnis von Reaktionsabläufen auf molekularem Niveau. Die dabei gewonnen Erkenntnisse sollen schließlich dafür verwendet werden, Rückschlüsse von den Eigenschaften der Katalysatoren auf deren katalytische Aktivität zu erlauben und somit ein rationales Katalysatordesign zu ermöglichen.

4 Material und Methoden

4.1 Herstellung von Katalysatoren

In dieser Arbeit wurden neben kommerziellen Katalysatoren im Wesentlichen Katalysatoren verwendet, deren Synthese im Folgenden näher beschrieben wird. Die Oxalat-Gel-Methode^[127] und die Citrat-Gel-Methode nach Pechini^[128] ermöglichen durch Gelbildung eine homogene Verteilung in der Vorläufermetallverbindung. Die Fällungsmethode über die Zersetzung von Harnstoff in der Hitze nach Li et al.^[129] ist geeignet, Katalysatoren hoher Oberfläche zu synthetisieren. Weitere Fällungsmethoden mit Ammoniak nach Ghosh et al.^[130] oder Bhogeswararao et al.^[131] bzw. mit Natronlauge nach Terribile et al.^[132] sowie Solvothermalsynthesen nach Wie et al.^[133] oder Si et al.^[134] sind im Anhang (Abschnitt A.2.2) beschrieben. Eine Übersicht über die verwendeten Chemikalien und die präparierten Katalysatoren ist im Anhang in Kapitel A.5 bzw. A.6 gegeben (ab Seite 104).

4.1.1 Oxalat-Gel-Methode^[127]

Nach der Oxalat-Gel-Methode^[127] wurden Ceroxid, Zirkonoxid sowie die Mischoxide xCeO₂-yZrO₂ mit (y = 100 - x; Ma.-%) und zM-CeO₂ (mit M = Ti, Al, Fe; z = Stoffmengenverhältnis n_M:n_{Ce+M}) aus den Nitraten hergestellt. Standardmäßig wurden hierfür die Nitrate als ethanolische Lösung (0,3 M) vorgelegt und unter intensivem Rühren eine ethanolische Oxalsäurelösung (1 M; 1,2 Mol-äq.) zugegeben. Bereits bei der Zugabe bildete sich ein Gel, welches für weitere zwei Stunden gerührt wurde. Nach Trocknen der Gele wurden diese zerstoßen, im Luftstrom (25 mL·g_{Kat.}⁻¹·Min.⁻¹) mit 100 °C·h⁻¹ auf 600 °C aufgeheizt und für 4 h kalziniert. In weiteren Synthesen wurde das Lösungsmittel, die Heizrate oder die Kalzi-

nierungstemperatur variiert. Die nach dieser Methode hergestellten Katalysatoren wurden mit dem Vorsatz „OG“ (z.B. OG-80CeO₂-20ZrO₂) gekennzeichnet.

4.1.2 Zitrat-Gel-Methode nach Pechini^[128]

Zur Herstellung von Ceroxid wurden aus Cernitrat-Hexahydrat und gegebenenfalls dem Nitrat des Zweitmetalls eine einmolare, wässrige Lösung hergestellt. Anschließend wurde diese unter Rühren zu einer 0,75-molaren, wässrigen Zitronensäurelösung (1,5 Mol-Äquivalente) bei 60 °C innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Nach zweistündigem Rühren bei 60 °C wurden 1,5 Mol-Äquivalente Ethylenglykol zugegeben, es wurde für weitere 5 h bei 90 °C gerührt und dabei das Lösungsmittel abgedampft. Der entstehende feste Schaum wurde zerstoßen und in einem Formierofen unter einem Luftstrom von 25 mL·g_{Kat.}⁻¹·Min.⁻¹ schonend kalziniert, um eine Verpuffung zu vermeiden. Hierfür wurde zunächst mit 30 °C·h⁻¹ auf 90 °C, anschließend in 7 Stunden auf 150 °C aufgeheizt und vier Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde mit 0,5 °C·Min.⁻¹ auf 230 °C, danach mit einer Heizrate von 7,75 °C·Min.⁻¹ auf die finale Kalzinierungstemperatur aufgeheizt und für weitere vier Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die nach dieser Methode hergestellten Katalysatoren wurden mit dem Vorsatz „PC“ (z.B. PC-CeO₂) gekennzeichnet.

4.1.3 High-Surface-Area-Methode^[129]

Cerammoniumnitrat (73 mMol·L⁻¹) wurde in Wasser gelöst, unter Rühren auf 90 °C erhitzt und anschließend unter Rühren eine wässrige Harnstofflösung (20,6 Mol-Äquivalente; 3 Mol·L⁻¹) innerhalb einer Stunde zugetropft, wobei sich die Farbe der Lösung von orange zu gelb änderte. Nach vollendeter Zugabe der Harnstofflösung wurde das Reaktionsgemisch für weitere acht Stunden bei 90 °C gerührt. Der sich innerhalb dieser Zeit schlagartig bildende hellgelbe Niederschlag wurde heiß filtriert und mit 70 °C warmem Wasser (2,5-faches Volumen der Reaktionslösung) gewaschen. Der Rückstand wurde im Vakuum bei einer Temperatur von 60 °C getrocknet, wobei ein bernsteinartiger Feststoff erhalten wurde. Dieser wurde zerstoßen, mit einem Luftstrom von 25 mL·g_{Kat.}⁻¹·Min.⁻¹ und mit 2 °C·Min.⁻¹ auf die jeweilige Kalzinierungstemperatur aufgeheizt und diese für vier Stunden gehalten. Die nach dieser Methode hergestellten Katalysatoren wurden mit dem Vorsatz „HSA“ (z.B. HSA-CeO₂) gekennzeichnet.

4.2 Charakterisierungen

4.2.1 DRIFTS

Um einen Einblick in die chemischen Abläufe auf der Katalysatoroberfläche zu erhalten, kann Infrarot-Spektroskopie eingesetzt werden. Gegenüber klassischen IR-Methoden eignet sich die FTIR-Spektroskopie in diffuser Reflektion (DRIFTS) zur Untersuchung von pulverförmigen

Katalysatorproben unter in-situ Bedingungen ohne diese durch Anfertigen von Presslingen mechanisch belasten zu müssen. Speziell zu diesem Zweck wurde von Drochner et al. die in Abbildung 8 (unten rechts, Seite 23) gezeigte Messzelle^[135-136] entwickelt. Ein Nachbau dieser Messzelle wurde auch für die Messungen in dieser Arbeit verwendet. Diese beinhaltet einen beheizbaren Probenteller, welcher in einem Probenraum drehbar eingebracht ist. Eine Vertiefung im Probenteller dient der Aufnahme einer Probensubstanz, eine zweite der Aufnahme einer Referenzsubstanz. Ein Querschnitt des Probentellers ist in Abbildung 8 (Seite 23, oben rechts) gezeigt. Eine Bohrung am Boden des Probentellers ermöglicht es, sowohl die Probe als auch die Referenz im Versuch mit zugeleitetem Gas zu durchströmen. Um die Ad- bzw. Desorption und Reaktion auf der Oberfläche der Proben verfolgen zu können, wird ein IR-Strahl eines IR-Spektrometers (BRUKER IFS 55) über ein „Praying Mantis“ genanntes Spiegelsystem (Harrick DRP-XXX Zubehörsatz) auf die Probe fokussiert (Seite 23, Abbildung 8 oben links). Dabei dringt der Strahl in die Probe ein und wird an den Probenpartikeln gestreut (Seite 23, Abbildung 8 unten links). Ein Spiegel refokussiert das Streulicht und leitet den Strahl zum Detektor. Aus dem detektierten Signal kann schließlich die spektrale Information erhalten werden. Diese beinhaltet neben dem Beitrag der Probe und der darauf befindlichen Adsorbate weitere Beiträge, welche vom Spektrometer, den Spiegeln, den optischen Fenstern und eventuellen daran befindlichen Adsorbaten sowie der Gasphase im Probenraum und der umgebenden Atmosphäre herrühren. Durch Messen gegen die Referenz vor und nach der Adsorption kann anhand des in Abbildung 9 vereinfacht dargestellten Vorgangs die spektrale Information der Adsorbate auf der Probe nach der Adsorption herausgearbeitet werden.

Als Probensubstanzen kamen zur Characterisierung ausgewählter Proben die Ausgangsstoffe der DMC-Synthese, Methanol und CO₂, sowie Pyridin zur Bestimmung von Oberflächenaciditäten zum Einsatz. Methanol wurde hierfür über zwei hintereinander geschaltete, auf 30 °C thermostatisierte Sättiger (300 mMol·Min.⁻¹) in einem Stickstoffstrom gesättigt. CO₂ wurde über einen MFC direkt mit 3,78 mL·Min.⁻¹ (150 mMol·Min.⁻¹) zudosiert. Ein weiterer Stickstoffstrom wurde jeweils so eingestellt, dass sich ein Gesamtvolumenstrom der Gase von 40 mL·Min.⁻¹ ergab. Pyridin wurde über einen dritten Sättiger der Messzelle zugeführt. Ein Fließschema der DRIFTS-Apparatur ist im Anhang (Abschnitt A.7) in Abbildung 74 dargestellt. Als Referenz wurde Kaliumbromid verwendet.

Vor dem Experiment wurden die Katalysatoren im Stickstoffstrom für 2 h bei 150 °C ausgeheizt. Die anschließende Adsorption und Desorption von Methanol bzw. CO₂ erfolgte ebenfalls bei 150 °C. Zur Adsorption von Pyridin wurden die Proben nach dem Ausheizen auf 30 °C thermostatisiert. Die Datenerfassung und -bearbeitung erfolgte mit der Software OPUS[®]. Ein Makro^[137] ermöglichte dabei die wiederholte Messung von Probe und Referenz,

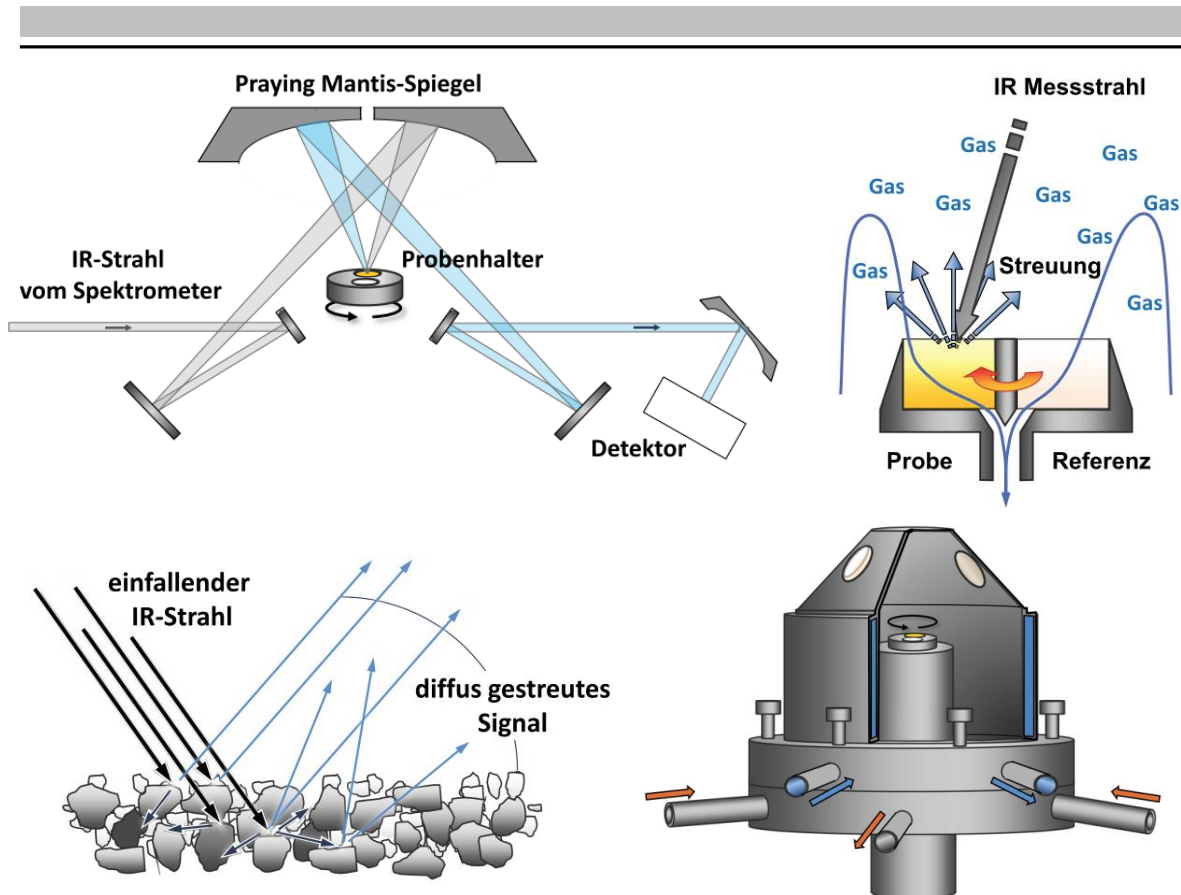


Abbildung 8: Position des Probenhalters im Strahlengang des Spektrometers (oben links), Querschnitt durch den Probenhalter mit dem Strömungsweg des Gases durch Probe und Referenz sowie der Streuung des IR-Strahls (oben rechts), Prinzip der Streuung des IR-Strahls an der Probe (unten links), Messzelle nach Drochner et al.^[135-136] bestehend aus der gekühlten Haube mit optischen Fenstern, dem unteren Teil mit Gaszu- und -ableitung sowie dem beheizbaren Probenstempel, auf dem der Probenhalter aufgebracht ist (unten rechts).

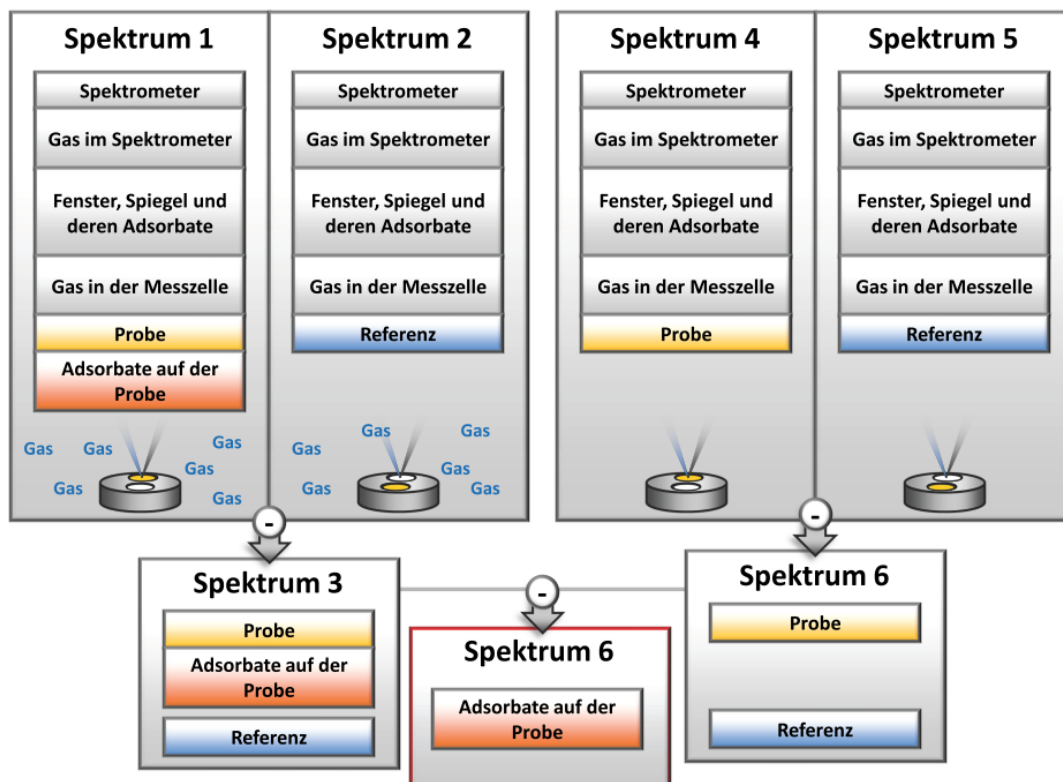


Abbildung 9: Schematische Darstellung zur Bestimmung von Adsorbatspektren mit der Messzelle nach Drochner et al.^[135-136] Die enthaltenen Beiträge zur spektralen Information sind jeweils unter der Bezeichnung der Spektren dargestellt.

zwischen welchen über einen zeitgesteuerten Impulsgeber alle 60 Sekunden gewechselt wurde. Während dieses Zeitintervalls wurden jeweils 64 Scans mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} Spektren im Bereich von 500 cm^{-1} bis 5000 cm^{-1} durchgeführt und zu einem Spektrum gemittelt. Aus den Referenzspektren und den jeweils darauf folgenden Probenmessungen wurden automatisch Differenzspektren generiert. Zur weiteren Verarbeitung der Spektren wurde ein OPUS-Makro geschrieben. Dieses diente der automatischen Spektrensubtraktion eines Referenzspektrums, aufgenommen direkt vor der Adsorption, von den darauffolgenden Spektren. Mit diesem Vorgehen wurden die Änderungen in den Adsorbatspektren, hervorgerufen durch Adsorption oder Desorption auf der Probe, im Vergleich zum Referenzspektrum dargestellt.

4.2.2 Weitere Methoden (XRD, BET, HREM, AAS, UV/VIS, NMR)

XRD-Messungen erfolgten im Arbeitskreis von Prof. Dr. Albert auf ebenen Probenträgern in Transmissionsgeometrie an einem StadiP-Röntgendiffraktometer der Firma Stoe & Cie. GmbH mit Cu $K\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 1,540598\text{ \AA}$) und einem Ge[111]-Monochromator. Als Detektor wurde ein positionssensitiver Detektor (PSD) oder ein Mythen-Detektor verwendet. Ebenfalls im Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. Albert wurden AAS-Analysen durchgeführt.

Die spezifische Oberfläche der Katalysatoren wurde nach der BET-Methode mittels Stickstoffphysisorption an einer Sorptomatic 1990 bzw. im Arbeitskreis von Prof. Dr. Schneider an einer Nova 3000e (Quantachrome) ermittelt. Jeweils 100 mg bis 150 mg der Proben wurden zur Vorbehandlung bei 200 °C bzw. 250 °C für 18 h im Vakuum ausgeheizt und anschließend mittels N_2 -Physisorption charakterisiert.

Für H-REM-Untersuchungen wurde ein hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop (XL 30 FEG der Firma Philips) im Institut für Material- und Geowissenschaften verwendet.

Zur Aufnahme von UV/VIS-Spektren wurden Katalysatorproben im Arbeitskreis von Prof. Dr. Hess in einem Messbereich von 200 bis 1000 nm an einem AvaSpec-ULS2048-Spektrometer (Avantes) mit einer Deuterium-Halogen-Lichtquelle (AvaLight-DHS) untersucht. Als Referenz wurde Magnesiumoxid verwendet.

Für NMR-Untersuchungen wurde ein DRX300 der Firma Bruker in der Abteilung von Herrn Dr. Meusinger verwendet.

4.3 Analytik der Versuchsproben

Um die Ausbeuten an DMC zu ermitteln, wurden Proben (ca. 1,5 mL) der flüssigen bzw. auskondensierten Phase aus den Batch bzw. Gasphasenversuchen mit ca. 0,1 ml Toluol als externem Standard versetzt und gaschromatographisch untersucht. Hierfür wurde standardmäßig ein Gaschromatograph der Firma Hewlett-Packard verwendet (Hewlett-Packard 6890; J&W DB-WAX-Säule; Länge: 30 m; Durchmesser: $250\text{ }\mu\text{m}$; Filmdicke $0,25\text{ }\mu\text{m}$,

Detektor: FID). Als Bestimmungsgröße für die DMC-Ausbeute wurde die in der Industrie geläufige Angabe als Massengehalt w_{DMC} in der Reaktionslösung gewählt. Dieser errechnet sich in den Analysen aus den Einwaagen von Probe m_{Probe} und Standard $m_{\text{Tol.}}$, den Flächen von DMC A_{DMC} und Toluol $A_{\text{Tol.}}$ im Chromatogramm und einem Kalibrierungsfaktor $F_{\text{Kal.}}$ nach Gleichung 25. Die Gleichung lässt sich anhand der Proportionalität von Signalfläche A_x zu dem eingespritzten Probenvolumen $V_{\text{eingespritzt}}$ und der darin enthaltenen Menge m_x einer Substanz x unter Einführung eines Proportionalitätsfaktors F_x gemäß Gleichung 21 herleiten (Gleichung 22 bis 25). Die Ermittlung des Kalibrierfaktors F_{DMC} ist im Anhang in Abbildung 91 (Seite 130) dargestellt.

$$w_{\text{DMC}} = \frac{m_{\text{DMC}}}{m_{\text{Probe}}} \quad \text{Gleichung 20}$$

$$m_x = A_x \cdot F_x \cdot V_{\text{eingespritzt}} \quad \text{Gleichung 21}$$

$$m_{\text{DMC}} = A_{\text{DMC}} \cdot F_{\text{DMC}} \cdot V_{\text{eingespritzt}} \quad \text{Gleichung 22}$$

$$V_{\text{eingespritzt}} = \frac{m_{\text{Tol.}}}{A_{\text{Tol.}} \cdot F_{\text{Tol.}}} \quad \text{Gleichung 23}$$

$$w_{\text{DMC}} = \frac{A_{\text{DMC}} \cdot F_{\text{DMC}} \cdot V_{\text{eingespritzt}}}{m_{\text{Probe}}} = \frac{A_{\text{DMC}} \cdot F_{\text{DMC}}}{m_{\text{Probe}}} \cdot \frac{m_{\text{Tol.}}}{A_{\text{Tol.}} \cdot F_{\text{Tol.}}} = \frac{A_{\text{DMC}} \cdot m_{\text{Tol.}}}{A_{\text{Tol.}} \cdot m_{\text{Probe}}} \cdot \frac{F_{\text{DMC}}}{F_{\text{Tol.}}} \quad \text{Gleichung 24}$$

$$w_{\text{DMC}} = \frac{A_{\text{DMC}} \cdot m_{\text{Tol.}}}{A_{\text{Tol.}} \cdot m_{\text{Probe}}} \cdot F_{\text{Kal}} \quad \text{Gleichung 25}$$

(w_{DMC} = Massenanteil; A = Peakfläche, m = Masse der Einwaage, F = Kallibrationsfaktor)

Aufgrund der höheren Sensitivität für Spurenstoffe und der einfacheren Zuordnung der Signale wurde außerdem ein GC-MS (Simadzu GC-MS-Q2010 SE; Säule: J&W DB-WAX; Länge 30 m Durchmesser 0,25 mm; Filmdicke 0,25 μm) zur Probenanalytik eingesetzt. Die Gasphase wurde mit einem HP-5980-Gaschromatographen (Serie III; RT-ShinCarbon ST; 0,53 μm i.d. gepackt; Detektor: FID) untersucht.

4.4 Apparaturen und Versuchsdurchführung

4.4.1 5-Fach Batch-Reaktor

Um sich einen schnellen Überblick über die Aktivität der Katalysatoren verschaffen zu können, wurden diese in flüssiger Phase in einem System von fünf baugleichen 30-mL-Batchreaktoren (Abbildung 10, links) mit Tefloneinsatz durchgeführt. Die Reaktoren sind an eine gemeinsame Gasversorgung angeschlossen, können aber durch Hähne von der Versorgung abgetrennt werden, wodurch die Reaktoren auch unabhängig voneinander mit Gas beaufschlagt werden können. Die Temperaturregelung erfolgt über einen Heizblock mit fünf separat regelbaren Einheiten. Thermoelemente in den Reaktoren dienen der Temperaturerfassung und -regelung.

Ein Fließbild der Anlage ist im Anhang (auf Seite 109, Abschnitt A.7) in Abbildung 75 dargestellt.

In einem typischen Versuch wurden die Katalysatoren mit einer Körnung von $63\ \mu\text{m}$ eingewogen und mit 10 mL Methanol versetzt. Anschließend wurden die Reaktoren verschlossen und dreimal mit Argon gespült. Eine Variation des Reaktionsdruckes bei Versuchstemperatur wurde durch längeres oder kürzeres Zuleiten von CO_2 von 50 bar bei RT erreicht. Nach der Zugabe von CO_2 wurden die Reaktoren innerhalb von 10 Minuten auf Reaktionstemperatur aufgeheizt und für die gewünschte Reaktionszeit bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen und Abzentrifugieren des Katalysators konnte die Reaktionslösung mittels GC analysiert werden.

Abweichend von der beschriebenen Versuchsdurchführung wurden Zusätze wie ionische Flüssigkeiten sowie chemische oder physikalische Trocknungsmittel vor dem Versuch dem Reaktor zugegeben. Zur Einbringung von Molekularsieb wurde einer der Reaktoren mit einem herausnehmbaren Edelstahlkorbchen ausgestattet. Der Reaktor mit Korbchen ist in Abbildung 10 dargestellt.



Abbildung 10: Reaktor mit abnehmbaren Korb zur Einbringung von Molekularsieb in den Reaktionsraum.

4.4.2 ATR-Reaktor

Um die Reaktion zeitaufgelöst in einer Flüssigphasenreaktion verfolgen zu können, wurde ein 200-mL-Batchautoklav (Paar) mit integrierter ATR-Sonde (Attenuated total reflectance, dt.: Abgeschwächte Totalreflektion) verwendet. Das Messprinzip bei der ATR-Messung ist in Abbildung 11 dargestellt. Über einen optischen Leiter aus Silberhalogenidfasern wird ein IR-Strahl eines IR-Spektrometers in einen, an der Sondenspitze befindlichen Kristall aus Diamant eingekoppelt. In diesem tritt mehrfach eine Totalreflektion an den Grenzflächen des Kristalls auf. Aufgrund von Quanteneffekten dringt der Strahl etwa $1\ \mu\text{m}$ in das angrenzende Medium als evanescente Welle ein (Abbildung 11). Hierbei wird spektrale Information des Mediums in

den Messstrahl eingekoppelt, welche bei der anschließenden Detektion im Infrarotspektrometer wieder ausgelesen werden kann.

Um während der Reaktion Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernen zu können, wurde der Reaktor mit einem zusätzlichen Kreislauf ausgestattet (Abbildung 77 in Kapitel A.7 des Anhangs). In diesem wurde Reaktionsgemisch zunächst über einen Kühler und anschließen über eine Molekularsieb(3 Å)-gefüllte 75-mL-Kartusche mittels einer Mikro-Zahnrad-Pumpe (MZR-7255, HNP Mikrosysteme GmbH) geleitet. Im Versuch wurden 100 mL Methanol ($\text{H}_2\text{O} < 0,02 \text{ Ma.-%}$) und 1 g OG-Ceroxid (kalziniert bei 600 °C) eingesetzt, der Reaktor mit CO_2 beaufschlagt und auf 140 °C aufgeheizt. Während des Versuchs wurde ein konstanter Druck von 45 bar eingestellt.

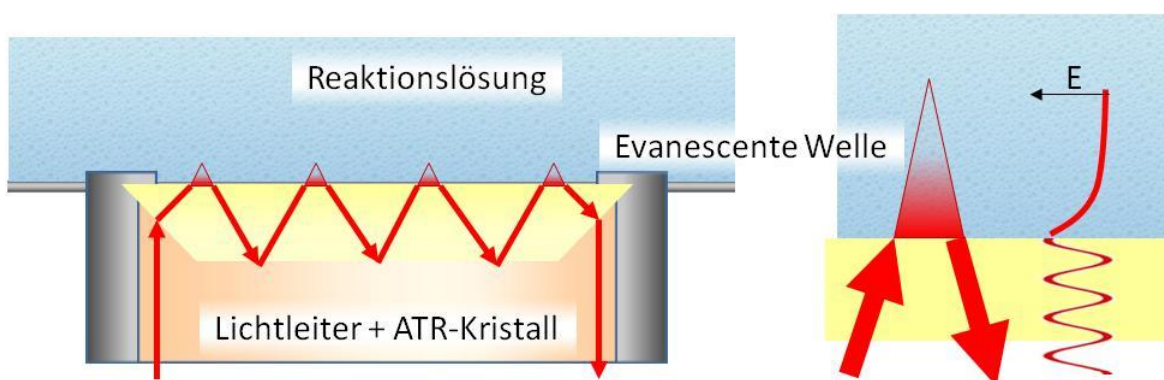


Abbildung 11: Messprinzip der ATR-Sonde. Der IR-Strahl wird über einen optischen Leiter in einen Kristall an der Sondenspitze eingekoppelt. Dort tritt mehrfach Totalreflektion ein, wobei ein Teil des Messstrahls als evanescente Welle in das angrenzende Medium eintritt und optische Information in das Ausgangssignal koppelt.

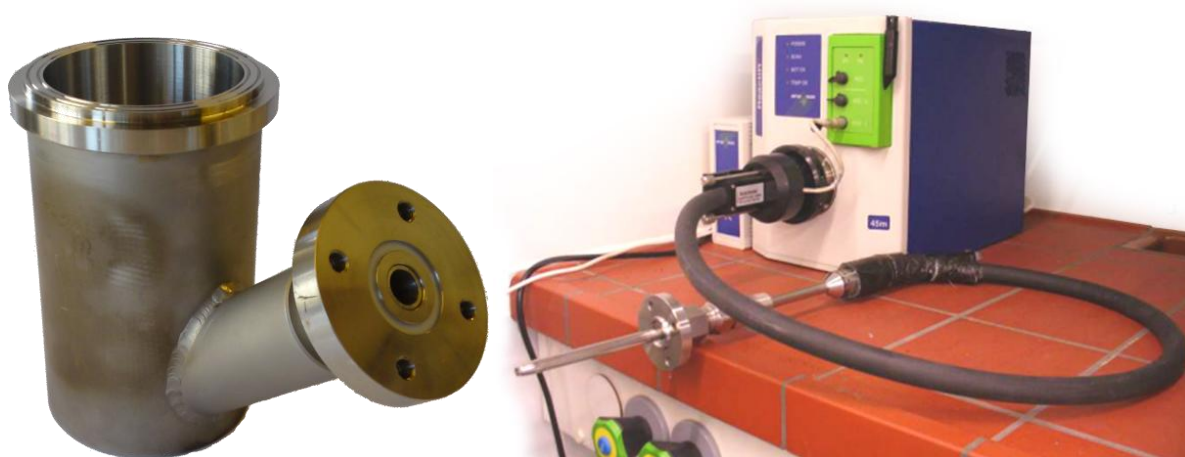


Abbildung 12: Unterteil des ATR-Reaktors mit Anschluss für die ATR-Sonde (links). ATR-Spektrometer mit Messsonde (rechts).

4.4.3 Gasphasenreaktor

Zur Testung der Katalysatoren in der Gasphase wurden Experimente in einem Rohrreaktor in kontinuierlicher Reaktionsführung durchgeführt. Ein Fließbild des Gasphasenreaktors ist im Anhang (Kapitel A.7) in Abbildung 78 dargestellt. Methanol wurde mittels HPLC-Pumpe in einem beheizten Bereich des Reaktors einem CO_2 -Strom zudosiert und der Gasstrom über

den Katalysator geleitet. Am Reaktorausgang wurden die flüssigen Komponenten mit einem Doppelrohrkühler auskondensiert und in einem Sammelbehälter die Flüssig- von der Gasphase getrennt, welche kontinuierlich über einen Druckregler abgeführt wurde. Die flüssige Phase wurde gesammelt und zur Probennahme diskontinuierlich entnommen.

Als Katalysator wurde in den Versuchen ein Gramm (1,00 g) OG-CeO₂ eingesetzt und die Einflüsse von Druck, Temperatur und Zusammensetzung des Reaktionsgemisches unter stationären Reaktionsbedingungen untersucht. Der Katalysator wurde dabei nach Beendigung der jeweiligen Tagesversuche im Reaktor belassen und wieder im nächsten Versuch verwendet. Der Gesamtvolumenstrom von CO₂ und Methanol wurde unter Beibehaltung der Stöchiometrie angepasst, sodass unter Reaktionsbedingungen eine konstante Strömungsgeschwindigkeit von ca. 18 mL·Min.⁻¹ eingehalten wurde, wobei sich eine Kontaktzeit des strömenden Mediums mit dem Katalysator von ca. zwei Sekunden ergibt. Tabelle 4 gibt einen Überblick der untersuchten Versuchsbedingungen.

Tabelle 4: Überblick über die durchgeführten Versuche.

Variation	Druck	Temperatur	Gesamt- volumenstrom	Stoffmengen- verhältnis
Temperatur	konstant: 18 bar	variabel 90°C bis 190 °C	konstant: 18 mL·Min. ⁻¹	1:1
Druck	variabel 9 bar bis 27 bar	konstant: 150 °C	konstant: 18 mL·Min. ⁻¹	1:1
Eduktzusammen- setzung	konstant: 18 bar	konstant: 150 °C	konstant: 18 mL·Min. ⁻¹	variabel 3:1 bis 1:3

4.4.4 Membranreaktor

Zur Entfernung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch unter Reaktionsbedingungen wurde ein Membranreaktor konzipiert und in der Synthese von DMC in kontinuierlicher Betriebsweise eingesetzt. Der eigentliche Reaktor besteht aus einem äußeren Edelstahlrohr mit einem innenliegenden, keramischen Membranrohr mit einer Länge von 25 cm Länge und einem Außendurchmesser von 10 mm. Der Innendurchmesser der getesteten Membranen betrug jeweils 7 mm. An den Enden der Membranen befand sich ein gasundurchlässiger, verglaster Bereich in dessen Höhe im Reaktor die Membraninnen- und -außenseite durch eine O-Ring-Dichtung gegeneinander gedichtet wurden. In diesem gasdichten Bereich wurden im Innenraum des Membranrohrs Glasperlen (0,25-0,5 mm; Charge 121169643; Roth) als Füllmaterial eingesetzt. Dazwischen wurde der Katalysator als lose Schüttung eingebracht. Für die Zuleitung der Edukte Methanol und CO₂ wurden eine HPLC-Pumpe (0,01 bis 10 mL·Min.⁻¹) bzw. ein Durchflussregler mit Coriolis-Durchflussmessung (mini CORI-FLOW; 200 mL·Min.⁻¹; Firma Bronkhorst) genutzt. CO₂ und Methanol wurden im oberen, beheizten Bereich des Reaktors zusammengeführt und über den Katalysator geleitet. Nach Austritt aus

dem Reaktor wurden retentatseitig die verflüssigbaren Komponenten mit einem wasser-gekühlten Doppelrohrwärmetauscher auskondensiert, diese in einer 75-mL-Kartusche von der Gasphase separiert, gesammelt und diskontinuierlich als Proben entnommen. Die Gasphase wurde kontinuierlich über einen Rückdruckregler (EL-PRESS, Firma Bronkhorst) abgeführt. Permeatseitig wurden die, bei der Reaktion durch die Membran permeierenden Komponenten mit einem Argonstrom ausgetragen und anschließend äquivalent zur Retentatseite die verflüssigbaren Komponenten abgetrennt und als Proben entnommen. Die Gasphase der Permeatseite wurde über einen reaktionsdruckgeregelten Rückdruckregler (Serie 26-1700, Haltedruck: 5 bis 55 bar Firma Emerson, Tescom Europe) kontinuierlich ausgeschleust. Der permeatseitige Druck wurde hierbei als Referenzdruck am Rückdruckregler zur Druckregelung der Retentatseite verwendet. Der Differenzdruck zwischen Permeat- und Retentatseite konnte dabei über eine, im Dome integrierte Stellfeder zwischen 0 und 8 bar eingestellt werden. Die Temperaturregelung erfolgte zunächst über ein Heizband, welches über ein Thermoelement auf der Permeatseite geregelt wurde. Über ein weiteres Thermoelement auf der Retentatseite wurde die Temperatur in der Katalysatorschüttung erfasst. Zu einem späteren Zeitpunkt wurde das Heizband durch einen thermostatisierten Heizblock ausgetauscht und die Gasphasenapparatur mit der Apparatur des Membranreaktors kombiniert (Abbildung 80 auf Seite 112), um bereits am Eingang des Membranreaktors ein chemisches Gleichgewicht einzustellen. Die Steuerung der Anlage erfolgte über einen PC mittels einer hauseigenen Bedienoberfläche (Programmiert von Dipl.-Ing. Martin Lucas). Ein Fließbild des Membranreaktors ohne vorgeschalteten Gasphasenreaktor ist in Abbildung 79 im Anhang (Kapitel A.7) dargestellt. Einen Überblick über die getesteten Membranen gibt Tabelle 5.

Um zu prüfen, ob die in Tabelle 5 aufgeführten Membranen grundsätzlich für die Carboxylierung von Methanol geeignet waren, wurden die Membranen ohne Katalysatorschüttung in den Reaktor eingebaut und mit Druck (retentatseitig mit CO₂; permeatseitig mit Argon) beaufschlagt. Konnte dabei kein Differenzdruck zwischen Permeat- und Retentatseite aufgebaut werden ($p_{\text{Retentat}} > p_{\text{Permeat}}$), so waren die Membranen als durchlässig für CO₂ und somit als nicht geeignet anzusehen.

Für die anschließenden Versuche unter Reaktionsbedingungen wurden im Falle der HybSi[®]-Membran (Membran 2, siehe Tabelle 5) und der Na-Zeolithmembran der Firma Beroplan (Membran 3) 11,65 g HSA-Ceroxid eingesetzt (kalziniert bei 600 °C; 7,25 g KAB202 und 4,4 g KAB203). Zur Testung der Na-Zeolithmembran des IKTS (Membran 4) wurden 15,95 g OG-3Al-CeO₂, (KAB 273 bis KAB 276; Korngröße 63 – 500 µm) eingesetzt. Im Vorreaktor wurden 3,3 g OG-3Al-CeO₂, (KAB 273-276; Korngröße 63 bis 500 µm) eingesetzt und dieser bei 130 °C betrieben.

Tabelle 5: Übersicht über die getesteten Membranen.

Membran 1a, 1b	Al ₂ O ₃ -Membranen	1 μ m und 0,05 μ m; Max-Planck-Institutes für Dynamik komplexer technischer Systeme in Magdeburg
Membran 2	HybSi [®] -Membran (Silicamembran) T _{max} = 150 °C	Membran auf der Innenseite; Membran-Nr.: 5694; Firma: Pervatech BV
Membran 3	Na-Zeolithmembran, T _{max} = 135 °C	hydrophile, keramische Einkanal-Pervaporationsmembran zur Entwässerung pH-neutraler, organischer Lösemittel, Rohrmembran, Enden verglast, Firma: Beroplan
Membran 4	Na-Zeolithmembran	Träger: Al ₂ O ₃ , d50 = 3 μ m; Membran: Zeolith NaA, Endabdichtung: Glas, ca. 13 mm an beiden Enden, Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme, IKTS
Membran 5	Polymermembran	Hydrophile Pervaporationsmembran der Firma PolyAn GmbH (POL_HY_M1; Größe: DIN A4; Charge: 123001-2) hergestellt über die Funktionalisierung einer Ultrafiltrationsmembran auf Polyacrylnitrilbasis (Art.Nr. 103 00 000) Die Membran der Firma PolyAn wurde wiederum von der Firma Berghof, Membrane Technology GmbH & Co. KG, mit einer keramischen Stützmembran (Al ₂ O ₃ ; 1 μ m; RI137) des Max-Planck-Instituts in Magdeburg für Dynamik komplexer technischer Systeme zu der final verwendeten Rohrmembran verklebt.

Die im Versuch unter Reaktionsbedingungen permeierende Menge an CO₂ wurde aus den permeatseitigen und retentatseitigen Gas-Volumenströmen berechnet, welche mittels Flowmeter bestimmt wurden. Die permeierende Menge an Methanol wurde durch Wägen des flüssigen Permeat- und Retentatanteils bestimmt.

Zur Beurteilung der Umsatzsteigerung bei Verwendung der jeweiligen Membran unter den jeweiligen Bedingungen wurden die theoretischen Ausbeuten rechnerisch bestimmt und mit den experimentellen Ausbeuten verglichen. Zur Berechnung wurden der Reaktionsdruck, die Temperatur und das retentatseitige Stoffmengenverhältnis von Methanol zu CO₂ verwendet. Die Berechnung ist im folgenden Kapitel genauer erläutert.

4.5 Berechnung des Gasphasengleichgewichts

Die in Kapitel 2.2.4 vorgestellten Abhängigkeiten können verwendet werden, um zunächst aus der freien Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r G^\ominus$ nach Gleichung 15 die Gleichgewichtskonstante bei 298 K auszurechnen. Über Gleichung 18 kann daraus anhand der Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r H^\ominus$ die Gleichgewichtskonstante K_a bzw. K_p (mit $K_a = K_p$) bei Reaktionstemperatur berechnet werden. Die notwendigen thermodynamischen Daten zur Berechnung sind bereits in

Abschnitt 2.2.4 in Tabelle 2 angegeben. Über die Definition von K_p (siehe Gleichung 27) sind schließlich die Partialdrücke p_i der Komponenten im Gleichgewicht bzw. die sich bei einem Reaktionsdruck p aus einem vorgegebenen Eduktgemisch einstellenden Stoffmengen $n_{i,GGW}$ im Gleichgewicht zugänglich. Die relevanten Beziehungen sind in Gleichung 28 und 29 zusammengefasst.

$$\ln(K_a)_T = \frac{-\Delta_r G^\ominus_T}{RT}; \text{ mit } K_a = K_p \text{ folgt: } \ln(K_p)_T = \frac{-\Delta_r G^\ominus_T}{RT} \quad \text{Gleichung 15 und 26}$$

$$K_{p(T)} = \prod_i \left(\frac{p_i}{p^\ominus} \right)^{v_i} = \prod_i \left(\frac{x_i \cdot p}{p^\ominus} \right)^{v_i} = K_{x(T)} \cdot \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\Delta v_i} = \frac{n_{DMC} \cdot n_{H_2O} \cdot n_{ges.}}{n_{MeOH}^2 \cdot n_{CO_2}} \cdot \frac{p^\ominus}{p} \quad \text{Gleichung 27}$$

$$K_{p(T_2)} = \frac{n_{DMC,GGW} \cdot n_{H_2O,GGW} \cdot n_{ges.,GGW}}{n_{MeOH,GGW}^2 \cdot n_{CO_2,GGW}} \cdot \frac{p^\ominus}{p}; \ln K_{(T_2)} = \ln K_{298K} - \frac{\Delta_r H^\ominus_T}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{298K} \right) \quad \text{Gleichung 28 und 29}$$

(K_p ; K_a = Gleichgewichtskonstante, p^\ominus = Standarddruck, p = Gesamtdruck, p_i = Partialdruck, x_i = Stoffmengenanteil; v_i = Reaktionskoeffizient; $n_{i,GGW}$, n_i = Stoffmenge der Komponente i im GGW; $\Delta_r G^\ominus$ = freie Standardreaktionsenthalpie; $\Delta_r H^\ominus$ = Standardreaktionsenthalpie)

Die in Gleichung 27 bis 29 vorgestellten Zusammenhänge sind unter der Annahme gültig, dass die beteiligten Komponenten sich wie ideale Gase verhalten, also der Fugazitätskoeffizient gleich eins ist, und somit der Partialdruck p_i gleich der Fugazität p_i^* der Komponenten ist. Zur Berücksichtigung des realen Verhaltens ist es nötig, in Gleichung 27 die Fugazität anstelle der Partialdrücke zu verwenden. Hierbei gehen die Fugazitätskoeffizienten f_i entsprechend Gleichung 30 in den Produktterm von Gleichung 27 ein und können nach Logarithmierung als $-\ln(K_f)_T$ in Gleichung 31 zusammengefasst werden, wonach der Beitrag der Fugazitätskoeffizienten f_i als eine Art „Nicht-Idealitätskonstante“ anzusehen ist.

$$\text{mit } p_i^* = p_i \cdot f_i \quad \text{Gleichung 30}$$

$$\text{folgt } \ln(K_p)_T = \frac{-\Delta_r G^\ominus}{RT} - \ln(K_f)_T \quad \text{Gleichung 31}$$

(p_i^* = Fugazität; p_i = Partialdruck; f_i = Fugazitätskoeffizient; K_p , K_p = Gleichgewichtskonstante, $\Delta_r G^\ominus$ = freie Standardreaktionsenthalpie)

Unter der Annahme idealen Verhaltens ist es zur Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung weiterhin nötig, die Anfangsstoffmengen $n_{i,0}$ in Gleichung 28 zu integrieren. Zu diesem Zweck wird die Reaktionslaufzahl ξ für die Bildung von DMC eingeführt. Die resultierende Gleichung 32 ist schließlich numerisch mittels eines Solvers zu lösen. Hierzu wird zunächst die Gleichgewichtskonstante $K_{p(T_2), \text{theo, Thermodyn.}}$ auf Basis der Thermodynamik mittels Gleichung 29 berechnet und über Variation von ξ die Gleichgewichtskonstante in Gleichung 32 diesem Wert angepasst.

mit

$$n_{\text{DMC,GGW}} - n_{\text{DMC,0}} = \xi,$$

$$n_{\text{MeOH,GGW}} = n_{\text{MeOH,0}} - 2 \cdot \xi,$$

$$n_{\text{CO}_2,\text{GGW}} = n_{\text{CO}_2,0} - \xi,$$

$$n_{\text{H}_2\text{O,GGW}} = n_{\text{H}_2\text{O,0}} + \xi,$$

$$n_{\text{ges.,GGW}} = n_{\text{ges.,0}} - \xi$$

folgt aus Gleichung 28:

$$K_{p(\text{T2})} = K_{p(\text{T2}),\text{rechn.}} = \frac{(n_{\text{DMC,0}} + \xi) \cdot (n_{\text{H}_2\text{O,0}} + \xi) \cdot (n_{\text{ges.,GGW}} - \xi)}{(n_{\text{MeOH,0}} - 2 \cdot \xi)^2 \cdot (n_{\text{CO}_2,0} - \xi)} \cdot \frac{p^\ominus}{p} \quad \text{Gleichung 32}$$

(K_p = Gleichgewichtskonstante; $n_{i,\text{GGW}}$ = Stoffmenge der Komponente i im GGW, p = Gesamtdruck; p^\ominus = Standarddruck; ξ = Reaktionslaufzahl)

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Analyse der Versuchspuben

Standardmäßig wurden Proben der flüssigen Phase mittels Gaschromatograph analysiert, wobei Toluol als externer Standard verwendet wurde. Ein typisches Chromatogramm ist in Abbildung 13 gezeigt. Neben Dimethylcarbonat konnten mit dem standardmäßig verwendeten HP-6890-Gaschromatographen keine Nebenprodukte gefunden werden. Die damit verbundene Selektivität von 100 % ist typisch für Cer- oder Zirkonoxid-basierte Katalysatoren und wurde beispielsweise von Aresta et al.^[44] an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ oder Tomishige et al.^[62, 65] an ZrO_2 bzw. Cer-Zirkon-Mischoxiden beobachtet. Das in Abbildung 14 gezeigte GC-MS-Chromatogramm zeigt jedoch, dass neben DMC noch weitere Produkte entstanden sind, die in der GC-Analyse mit dem zur Detektion verwendeten FID der GC nicht hatten beobachtet werden können. Dimethylether (Retentionszeit: 1,05 Min.) ist ein Kondensationsprodukt von Methanol, dessen Bildung an sauren Zentren abläuft. Formaldehyd (Retentionszeit: 1,08 Min.) bzw. dessen Dimethylacetal, Dimethoxymethan, (Retentionszeit: 1,15 Min.) sind auf eine Oxidation von Methanol zurückzuführen. Methylformiat (Retentionszeit: 2,24 Min.) ist ein weiteres Oxidationsprodukt von Methanol. Freie Ameisensäure wurde hingegen nicht gefunden. Als Vorteil der massenspektroskopischen Detektion konnte mit der GC-MS auch Wasser (Retentionszeit: 1,65 Min.), das Koppelprodukt zu DMC, detektiert werden. Ursprung eines Signals bei einer Retentionszeit von 1,68 Minuten, welches Tetramethylsilikat zugeordnet werden kann, ist vermutlich eine Reaktion des Säulenmaterials mit Methanol.

Die Bildung weiterer gasförmiger Produkte wie Kohlenstoffmonoxid und Methan in detektierbaren Mengen konnte in Untersuchungen an einem HP-5980-Gaschromatographen ausgeschlossen werden.

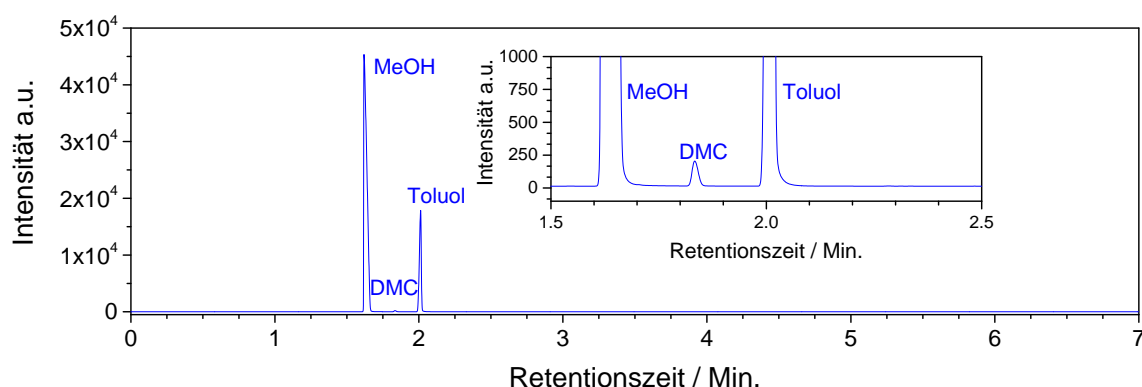


Abbildung 13: Typisches GC-Chromatogramm einer Versuchsprobe.

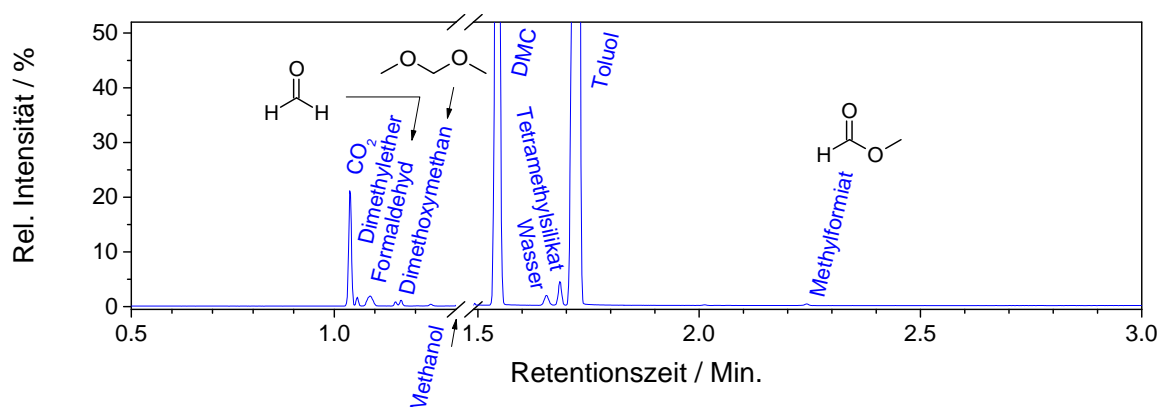


Abbildung 14: GC-MS-Chromatogramm einer Versuchsprobe.

5.2 Katalysatorcharakterisierung

5.2.1 Röntgendiffraktometrie

Von ausgewählten Proben wurden mittels Röntgenbeugung die kristallinen Phasen bestimmt und über die Scherrer-Gleichung die mittlere Kristallitgröße berechnet. Abbildung 15 zeigt die Diffraktogramme von OG-Cer-Zirkon-Mischoxiden (kalziniert bei 600 °C). Reines Ceroxid kann anhand seiner Reflexe einer kubischen Phase zugeordnet werden. Zirkonoxid liegt überwiegend in tetragonaler Phase (in Abbildung 15 mit „t“ gekennzeichnet) vor.^[138] Es finden sich jedoch auch Reflexe, die monoklinem Zirkonoxid zugeordnet werden können (in Abbildung 15 mit „m“ gekennzeichnet).^[138] Für die Cer-Zirkon-Oxide wird entsprechend der Vegard'schen Regel für homogene, feste Lösungen eine Verschiebung der Reflexe gefunden. Die Lage der Reflexe ändert sich dabei kontinuierlich mit der sich ändernden Zusammensetzung.^[139] Bei einem Gehalt an Ceroxid größer als 60 Ma.-% können die Reflexe kubischen Phasen zugeordnet werden.^[67, 138-139] Bei niedrigeren Gehalten ist ein Übergang in eine tetragonale Struktur zu erwarten.^[67, 138] Die damit verbundene Aufspaltung der Reflexe ist jedoch aufgrund der Breite der Reflexe nicht zu beobachten und somit eine eindeutige Zuordnung zu einer tetragonalen Phase nicht möglich.

Um die Stabilität von OG-Ceroxid zu untersuchen wurde der im Gasphasenversuch über 160 h unter Reaktionsbedingungen getestete Katalysator vor und nach dessen Testung im Versuch röntgendiffraktometrisch charakterisiert. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 16 dargestellt. Anhand der Breite der Reflexe lässt sich ein Kristallitwachstum auch nach 160 h TOS ausschließen. Über die Scherrer-Gleichung erhält man jeweils eine mittlere Kristallitgröße von 15 nm.

Röntgendiffraktometrie wurde ebenfalls genutzt, um am Beispiel von HSA-Ceroxid den Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die Kristallinität der Katalysatoren zu untersuchen. Wie in Abbildung 17 gezeigt, nimmt die Kristallinität mit steigender Kalzinierungstemperatur zu. Über die Scherrer-Gleichung lassen sich für eine Kalzinierungstemperatur von 400 °C, 600 °C und 800 °C mittlere Kristallitdurchmesser von 6 nm bis 8 nm, 10 nm bis 12 nm bzw. 40 nm bis 45 nm berechnen.

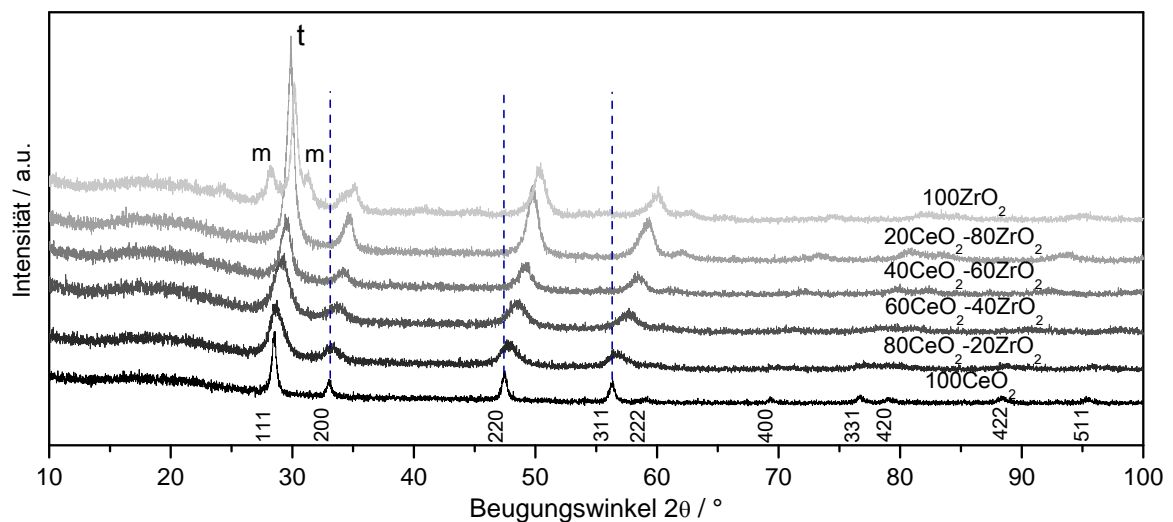


Abbildung 15: Diffraktogramme der $x\text{CeO}_2\text{-yZrO}_2$ -Mischoxide. Entsprechend der Vegard'schen Regel belegt die Verschiebung der Reflexe die Bildung von homogenen festen Lösungen. Dabei findet ein struktureller Übergang von einer kubischen (CeO_2) in eine tetragonale Phase (ZrO_2) statt. Für reines ZrO_2 wird neben tetragonalem (t) auch monoklines (m) Zirkonoxid gefunden.

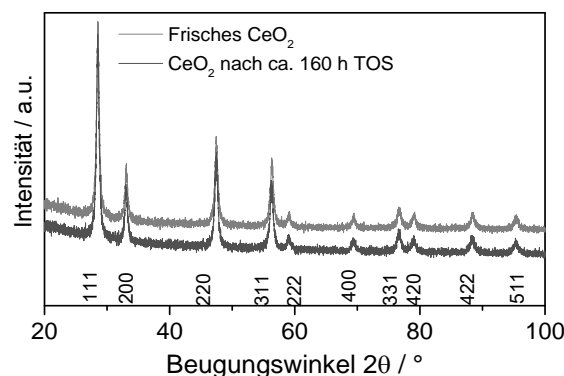


Abbildung 16: Diffraktogramme von OG-Ceroxid (kalzinert bei 600°C) vor und nach Verwendung im Gasphasenversuch (siehe Kapitel 5.3.2).

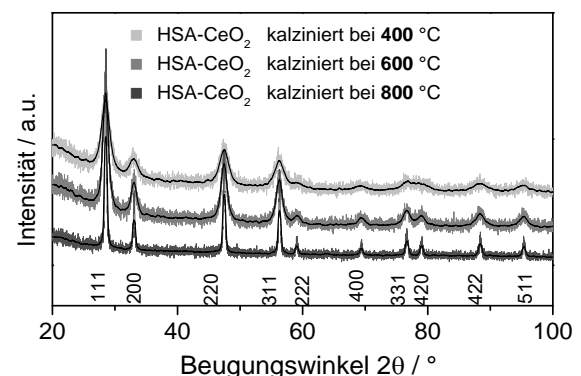


Abbildung 17: Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die Kristallinität von HSA-CeO_2 .

5.2.2 FTIR-Spektroskopie in diffuser Reflexion (DRIFTS)

Zur Untersuchung von molekularen Vorgängen bei der Adsorption und Desorption von CO₂ und Methanol sowie zur Charakterisierung der Katalysatoracidität durch Adsorption von Pyridin als Probenmolekül wurde DRIFTS angewandt. Im folgenden Abschnitt soll zunächst auf die Versuche mit CO₂ näher eingegangen werden.

5.2.2.1 Adsorption und Desorption von CO₂

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Adsorption und Desorption von CO₂ an Ceroxid, Zirkonoxid und Cer-Zirkon-Mischoxiden untersucht. Neben der Zusammensetzung der Oxide soll folgend auch der Einfluss der Herstellungsmethode und der Vorbehandlung betrachtet werden.

In Abbildung 18 ist der zeitliche Verlauf der CO₂-Adsorption am Beispiel von HSA-CeO₂ (kalziniert bei 400 °C) dargestellt. Die Bildung der Adsorbate erfolgt sehr rasch, so dass bereits kurz nach dem Einleiten des CO₂ die Adsorbate in unveränderlicher Konzentration auf der Oberfläche des Katalysators vorliegen. Die nachfolgend beschriebenen Spektren nach 20-minütiger Adsorption stellen somit die Gleichgewichtskonzentrationen der Adsorbate dar.

Die in Abbildung 18 Grau dargestellten Spektren beschreiben eine allmähliche Abnahme der Adsorbate während der Desorption. Die in den folgenden Abbildungen gezeigten Spektren nach 20-minütiger Desorption sind demnach ein Maß für die Desorptionsgeschwindigkeit und

Tabelle 6: Zuordnung der Adsorbate von CO₂ in der Literatur. Angaben in cm⁻¹.

		Binet et al. ^[140]		Daturi et al. ^[141]		Daturi et al. ^[142]		Pokrovski et al. ^[80]
		CeO ₂		CeO ₂	80CeO ₂ - 20ZrO ₂	CeO ₂		ZrO ₂
Monodentates Carbonat (m-CO ₃)		1504 ν3'' 1351 ν3' 1045 ν1 - π(CO ₃)		1504 ν3'' 1351 ν3' 1045 ν1	1520 ν3'' 1331 ν3' 1060 ν1	1504 ν3'' 1351 ν3' 1045 ν1		1375 1355
Bidentates Carbonate (d-CO ₃)		1576 ν3'' 1289 ν3' 1014 ν1 856 π(CO ₃)		1576 ν3'' 1290 ν3' 1021 ν1 856 π(CO ₃)	1546 ν3'' 1305 ν3' 1060 ν1 866 π(CO ₃)	1576 ν3'' 1290 ν3' 1021 ν1 856 π(CO ₃)		1595 1315
Polydentates Carbonat (p-CO ₃)		1462 ν3'' 1353 ν3' 1066 ν1 854 π(CO ₃)		1465 ν3'' 1353 ν3' 1060 ν1 856 π(CO ₃)	1448 ν3'' - ν3' 1042 ν1 857 π(CO ₃)	1465 ν3'' 1353 ν3' 1060 ν1 856 π(CO ₃)		1450 1430
Verbrückt gebundenes Carbonat (b-CO ₃)		1736 ν3'' 1135 ν3' - ν1 - π(CO ₃)			1778 ν3'' 1150 ν3'			
Hydrogen- carbonat (HCO ₃)		3617 ν(OH) # 1613 ν(CO ₃) 1391 ν(CO ₃) 1218 δ(OH) 1045 ν(CO ₃) 823 π(CO ₃)	3617 ν(OH) 1599 ν(CO ₃) 1413 ν(CO ₃) 1218 δ(OH) 1025 ν(CO ₃) 836 π(CO ₃)	3617 ν(OH) 1599 ν(CO ₃) 1413 ν(CO ₃) 1025 ν(CO ₃) 1218 δ(OH) 823 π(CO ₃)	3611 ν(OH) 1599 ν(CO ₃) 1425 ν(CO ₃) 1060 ν(CO ₃) 1223 δ(OH) 861 π(CO ₃)	3617 ν(OH) 1599 ν(CO ₃) 1413 ν(CO ₃) 1025 ν(CO ₃) 1218 δ(OH) 823 π(CO ₃)	1620 ν(CO ₃) 1225	1695 ν(CO ₃)* 1435 *

#Unterscheidung in zwei Hydrogencarbonatspezies, *bidentates, ionisches Hydrogencarbonat (i-HCO₃)

somit für die Reversibilität der Adsorbatbildung. Um Folgend näher auf die einzelnen Banden eingehen zu können werden diese entsprechend der Literatur in Tabelle 6 zugeordnet.

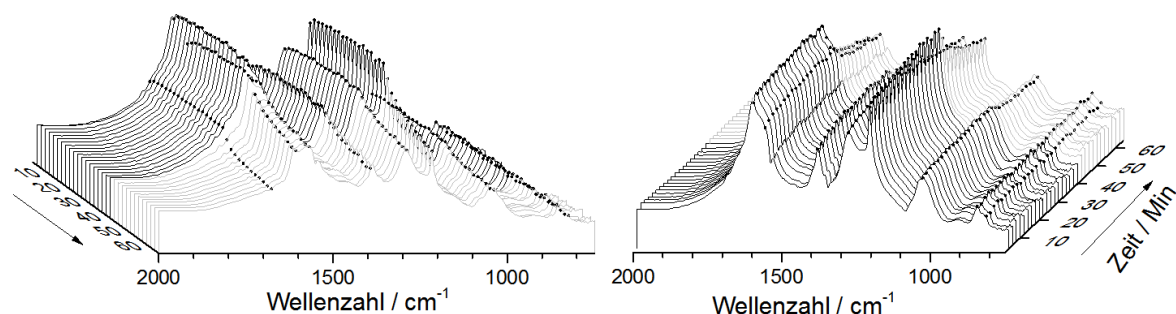


Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf der Adsorption von CO₂ an HSA-CeO₂, kalziniert bei 400 °C. Die in schwarz gezeigten Spektren beschreiben den Adsorptionsvorgang, die grau dargestellten Spektren den Desorptionsvorgang.

Einfluss der Dotierung

In Abbildung 19 sind die Adsorbatspektren nach 20 minütiger Adsorption (—) und 20 minütiger Desorption (- - -) von CO₂ an OG-Cer-Zirkon-Mischoxiden dargestellt. Durch Vergleich mit den in Tabelle 6 angegebenen Literaturdaten lassen sich die beobachteten Banden nach der Adsorption von CO₂ überwiegend bidentat gebundenem Carbonat (d-CO₃) und monodentat gebundenem Hydrogencarbonat (HCO₃) zuordnen. Eine Bande bei 1680 cm⁻¹ lässt sich nach Pokrovski et al.^[80] ionischem Hydrogencarbonat zuordnen. Diese Bande gehört, wie auch weitere Banden im rechten Ausschnitt von Abbildung 19 (1500 cm⁻¹ bis 1800 cm⁻¹), zu asymmetrischen (CO₃)-Streckschwingungen $\nu_{as}(\text{CO}_3)$. Die Banden von symmetrischen (CO₃)-Streckschwingungen $\nu_s(\text{CO}_3)$ liegen im Bereich zwischen 1250 cm⁻¹ und 1500 cm⁻¹. Weitere Schwingungsbanden, gekennzeichnet mit $\nu(\text{CO}_3)$, $\pi(\text{CO}_3)$ und $\delta(\text{OH})$, liegen im Bereich um 1000 cm⁻¹, 850 cm⁻¹ bzw. bei 1220 cm⁻¹. Die letztgenannte Bande ist charakteristisch für die (OH)-Deformationsschwingungsbande von Hydrogencarbonat. Der linke Ausschnitt der Abbildung 19 zeigt zudem Banden bei 3709 cm⁻¹ und 3662 cm⁻¹, welche den (OH)-Streckschwingungsbanden von monodentat-gebundenen $\nu(\text{OH}, \text{m-OH})$ und bidentat-gebundenen $\nu(\text{OH}, \text{b-OH})$ Hydroxygruppen zugeordnet werden können.^[140] Die bei 3618 cm⁻¹ befindliche Bande ist die (OH)-Streckschwingungsbande von Hydrogencarbonat.^[140] Im Gegensatz zu den übrigen Banden sind die Banden der Hydroxygruppen als negative Banden zu beobachten, welche durch die Abreaktion von OH-Gruppen auf der Katalysatoroberfläche bei der Adsorption von CO₂ zu Hydrogencarbonat zu erklären ist. Während des Desorptionsvorganges gehen die Intensitäten dieser Banden wieder zurück, was die Rückbildung der OH-Gruppen und gleichsam die Zersetzung von Hydrogencarbonat während der Desorption belegt. Ebenso ist anhand der Bandenintensitäten die Abnahme an bidentat-gebundenem Carbonat bei der Desorption zu beobachten. Dabei werden zuvor

überdeckte Banden sichtbar, welche sich stabileren mono- und polydentat-gebundenem Carbonat zuordnen lassen.^[140] Einzelne Banden können dabei jedoch nicht aufgelöst werden. Ein Vergleich der Proben zeigt, dass mit steigendem Gehalt an CeO₂ zunächst ein Intensitätsanstieg der Adsorbatbanden mit einem Maximum für den Katalysator OG-80CeO₂-20ZrO₂ zu beobachten ist.

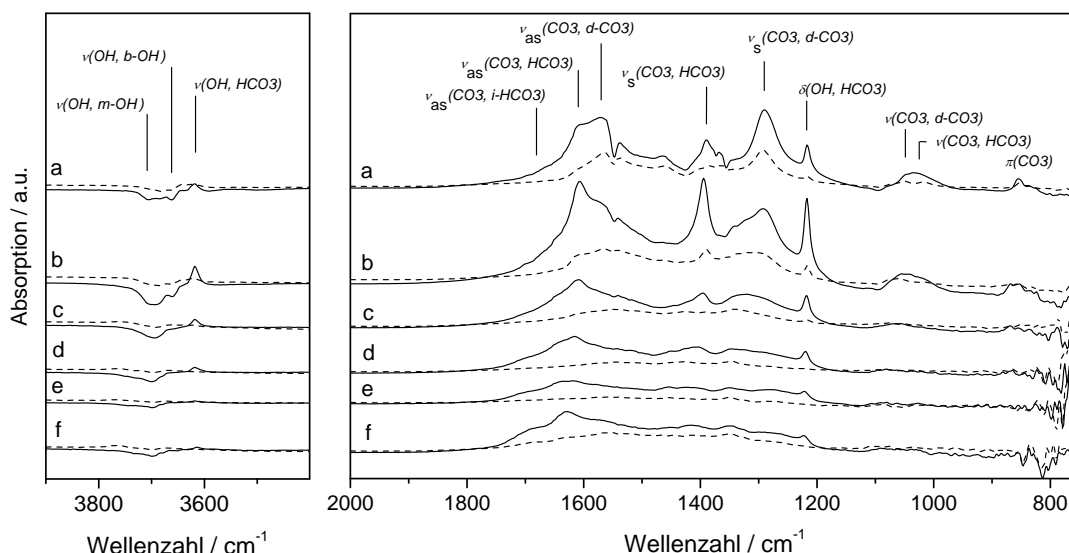


Abbildung 19: DRIFTS-Spektren von Adsorbaten nach 20 minütiger Adsorption (—) und 20 minütiger Desorption (---) von CO₂ an 100CeO₂ (a), 80CeO₂-20ZrO₂ (b), 60CeO₂-40ZrO₂ (c), 40CeO₂-60ZrO₂ (d), 20CeO₂-80ZrO₂ (e) und 100ZrO₂ (f).

Bei der Bildung von bidentatem Carbonat kann CO₂ als Säureanhydrid der Kohlensäure aufgefasst werden und verhält sich bei der Adsorption an Brønstedt-sauren Zentren entsprechend einer Brønsted-Base.^[143] Bei der Bildung von Hydrogencarbonat hingegen reagiert CO₂ als Lewis-Säure und wechselwirkt mit den Elektronenpaaren von Hydroxygruppen (Abbildung 20).^[143] Die Hydroxygruppen nehmen dabei die Rolle der Lewis-Base ein. Das positiv geladene Proton der Hydroxygruppe fungiert dabei als Brønstedt-Säure^[82] und wird umgelagert. Hieraus folgt, dass der Katalysator OG-80CeO₂-20ZrO₂ die höchste Konzentration an sauren Zentren aufweist, was nach Ikeda et al.^[82] für OG-80CeO₂-20ZrO₂ die höchste Aktivität erwarten lässt.

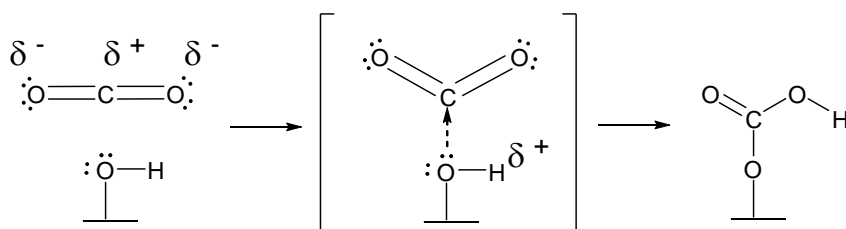


Abbildung 20: Bildung von Hydrogencarbonat über die Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukts aus CO₂ und einer Hydroxygruppe.^[143]

Auch die Desorption bzw. die Reversibilität der Adsorbatbildung folgt dem beschriebenen Trend, wobei an $\text{OG-80CeO}_2\text{-20ZrO}_2$ die höchste Konzentration an reversibel gebundenem CO_2 beobachtet werden kann. Hieraus folgt, dass die, für die Aktivierung von Methanol wichtigen Brønsted-sauren Zentren an $\text{OG-80CeO}_2\text{-20ZrO}_2$ gegenüber denen der anderen Katalysatoren leichter zugänglich sind, was wiederum eine höhere Aktivität von $\text{OG-80CeO}_2\text{-20ZrO}_2$ erwarten lässt.

Einfluss der Vorbehandlung und der Herstellungsbedingungen

Um den Einfluss der Kalzinierungstemperatur zu untersuchen wurden Vorläuferverbindungen des HSA-Ceroxids nach der High-Surface-Area-Methode durch Harnstoffzersetzung gefällt und bei verschiedenen Temperaturen kalziniert. In Abbildung 21 sind die Adsorption und Desorption von CO_2 an HSA-Ceroxid, welches bei 400 °C, 600 °C bzw. 800 °C kalziniert wurde, dargestellt. Die Zuordnung der Banden erfolgt wie bereits beschrieben anhand der in Tabelle 6 angegebenen Literaturdaten. Hydrogencarbonat und bidentat gebundenes Carbonat stellen die Hauptadsorbate dar, wobei der Anteil an Hydrogencarbonat mit steigender Kalzinierungstemperatur abnimmt. Auch insgesamt sinkt die Konzentration der CO_2 -Adsorbate mit steigender Kalzinierungstemperatur. Nach Ikeda et al.^[82] ist demnach für 400 °C-kalziniertes CeO_2 die höchste Aktivität zu erwarten. Analog ist nach Abbildung 22, die den Einfluss der Präparationsmethode zeigt, anhand der Bandenintensitäten eine Aktivität der Katalysatoren in der Reihenfolge $\text{OG-CeO}_2 < \text{Pechini-CeO}_2 < \text{HSA-CeO}_2$ zu erwarten.

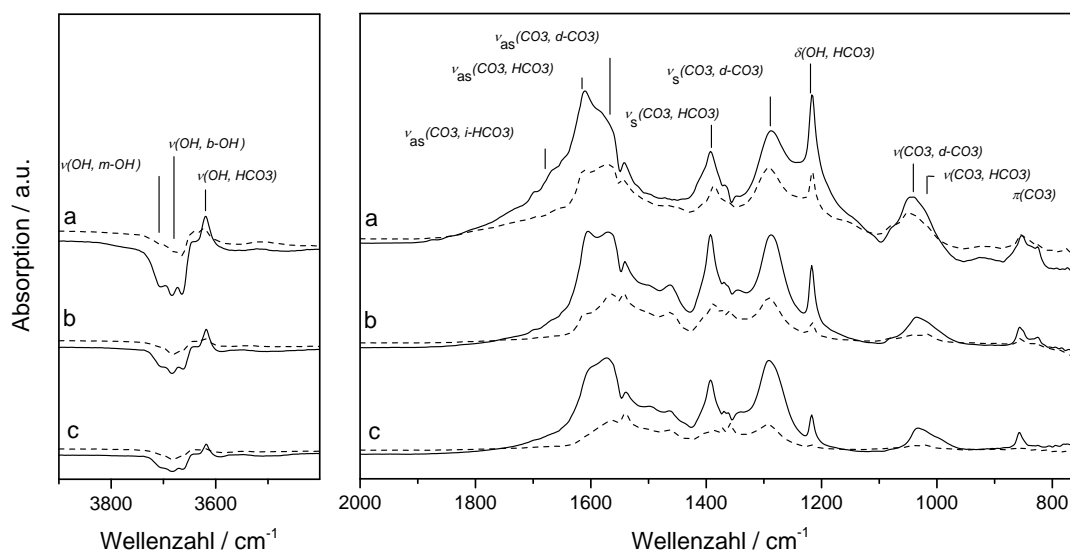


Abbildung 21: DRIFTS-Spektren von Adsorbaten nach 20 minütiger Adsorption (—) und 20 minütiger Desorption (---) von CO_2 an HSA-CeO₂ kalziniert bei 400 °C (a), 600 °C (b) und 800 °C (c).

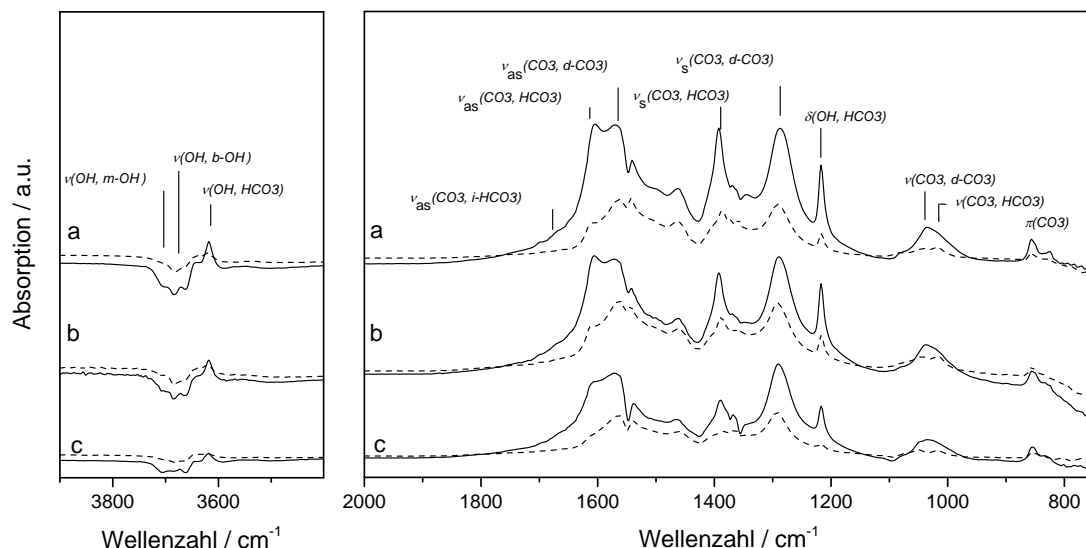


Abbildung 22: DRIFTS-Spektren von Adsorbaten nach 20 minütiger Adsorption (—) und 20 minütiger Desorption (---) von CO₂ an HSA-CeO₂ (a), CeO₂ hergestellt nach der Pechini-Methode (b) und nach der Oxalat-Gel-Methode (c) jeweils kalziniert bei 600 °C.

5.2.2.2 Adsorption und Desorption von MeOH

Ebenfalls untersucht wurde der Einfluss der Zusammensetzung, der Einfluss der Vorbehandlung und der Präparationsmethode auf die Adsorption von Methanol. Die Zuordnung der Banden wurde im Folgenden auf Basis der in Tabelle 7 gezeigten Literaturdaten von Binet et al. [140, 144] vorgenommen.

Tabelle 7: Zuordnung der Adsorbate von Methanol in der Literatur. Angaben in cm⁻¹.

		Binet et al. [140]		Binet et al. [144]		Binet et al. [140]	
		CeO ₂	CeO ₂	ZrO ₂		CeO ₂	
Mono- dentates Methoxid (m-OMe)		1106 ν(CO)	2913 ν _{as} (CH ₃) 2807 ν _s (CH ₃) 1436 δ(CH ₃) 1106 ν(CO)	2923 ν _{as} (CH ₃) 2812 ν _s (CH ₃) 1163 ν(CO)	Monodentates Formiat (m-OCHO)		1599 ν _{as} (OCO) 1248 ν _s (OCO)
Zweifach Verbrückt gebundenes Methoxid (b-OMe)		1062 (I) ν(CO) 1042 (II) ν(CO)	2922 ν _{as} (CH ₃) 2804 ν _s (CH ₃) 1447 δ(CH ₃) 1065 (I) ν(CO) 1045 (II) ν(CO)	1071 ν(CO)	Zweifach Verbrückt gebundenes Formiat (b-OCHO)		2845 ν(CH) 1553 ν _{as} (OCO) 1542 ν _{as} (OCO) 1371 δ(CH) 1362 ν _s (OCO) 777 δ(OCO) 2933 δ(CH)+ ν _s (OCO) 2723 2xδ(CH)
Dreifach Verbrückt gebundenes Methoxid (t-OMe)		1015 ν(CO)	1012 ν(CO)				

In Abbildung 23 ist die Adsorption und Desorption von Methanol beispielhaft an HSA-CeO₂, kalziniert bei 400 °C, dargestellt. Wie anhand der CO-Streckschwingungsbanden im Bereich von 1000 cm⁻¹ bis 1150 cm⁻¹ zu beobachten ist, erfolgt eine rasche Sättigung der Oberfläche. Die in den folgenden Abbildungen dargestellten Spektren nach 20-minütiger Adsorption von Methanol sind demnach ein Maß für die maximale Bedeckung mit Methanol. Banden im Bereich von 1300 cm⁻¹ bis 1650 cm⁻¹ belegen die Bildung von Formiaten. [140] Die in Abbildung 23 Grau dargestellten Spektren beschreiben die Vorgänge während der Desorptions-

phase. Hierbei wird bidentates Formiat gebildet, wie an der Intensitätszunahme dessen Streckschwingungsbande bei 1550 cm^{-1} zu beobachten ist. Gleichzeitig sinkt die charakteristische CO-Bandenintensität von monodentaten Methoxygruppen. Daraus lässt sich schließen, dass diese in die Bildung des bidentaten Formiats involviert sind.

Auffällig ist, dass die Desorption von Methanol weitestgehend irreversibel ist. Grund hierfür ist die Bildung von Wasser bei der Adsorption von Methanol durch Reaktion mit Hydroxygruppen und dessen anschließende Desorption unter den vorliegenden Adsorptionsbedingungen. Die Abreaktion der Hydroxygruppen lässt sich anhand der negativen Banden bei 3670 cm^{-1} und 3750 cm^{-1} beobachten. Da das Wasser nach dessen Desorption für die Rückreaktion der Methoxygruppen zu Methanol nicht mehr zur Verfügung steht, ist die Adsorption von Methanol unter den gewählten Bedingungen irreversibel.

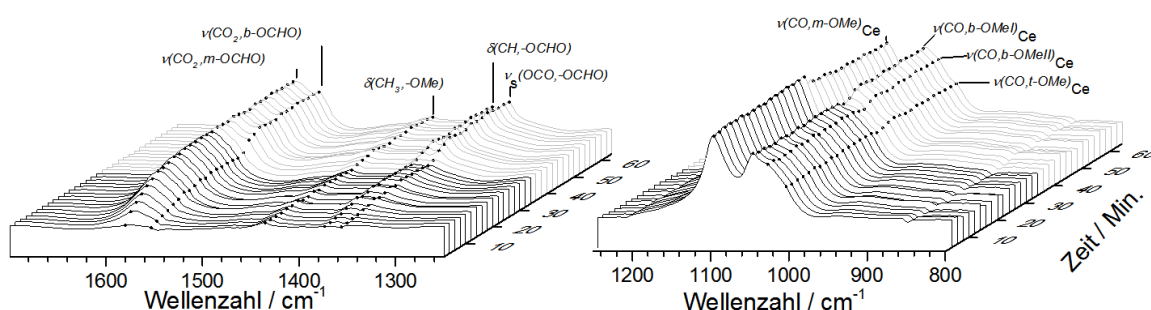


Abbildung 23: Zeitlicher Verlauf der Adsorption von Methanol an HSA-CeO₂, kalziniert bei 400 °C. Die in schwarz gezeigten Spektren beschreiben den Adsorptionsvorgang, die grau dargestellten Spektren den Desorptionsvorgang.

Einfluss der Dotierung

In Abbildung 24 sind die Spektren nach 20 minütiger Adsorption (—) und 20 minütiger Desorption (- - -) von Methanol an OG-xCeO₂-yZrO₂-Mischoxiden mit ($x - y = 100$ Ma.-%) dargestellt. Im Bereich von 1000 cm^{-1} bis 1200 cm^{-1} können anhand der CO-Streckschwingungsbanden ein-, zwei- und dreifach koordinierte Methoxygruppen unterschieden werden. Je höher dabei die Koordination ist, desto weiter rot-verschoben erscheint die Bande im Spektrum. Ebenso hat die Art des koordinierenden Atoms Einfluss auf die Lage der Bande. So erscheinen die CO-Streckschwingungsbanden von Methoxygruppen mit einer Koordination an Zirkonium gegenüber den an Cer koordinierten blau-verschoben, also bei höheren Wellenzahlen. Die zugehörigen CH-Streckschwingungsbanden lassen sich zwischen 2750 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} beobachten. Im Gegensatz zu den CO-Streckschwingungen sind diese jedoch weniger charakteristisch. Weitere Banden der Methoxygruppen sind die CH-Deformationsschwingungsbanden im Bereich von 1440 cm^{-1} . Entsprechend den Intensitäten der CO-Schwingungsbanden bilden sich die Methoxyspezies in den Konzentrationen entsprechend der Reihenfolge einfach > zweifach > dreifach koordiniert, wobei mit steigendem Anteil an Ceroxid die höchsten Konzentrationen beobachtet werden.

Neben den Banden der Methoxygruppen sind in den Spektren vor allem im Bereich um 1550 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1} charakteristische Banden zu erkennen, welche sich monodentatem und bidentatem Formiat zuordnen lassen.^[140] Da bei der Adsorption von Methanol außer dem Katalysator keine weiteren Sauerstoffquellen vorliegen, ist es naheliegend, dass Methanol bzw. dessen Adsorbate bei der Adsorption durch den Katalysator oxidiert werden, welcher unter Abgabe von Sauerstoff reduziert wird. Diese Beobachtung wird durch ein Vergleich mit der Literatur bestätigt. Auch Finocchino et al.^[140], Kirillov et al.^[145] und Rousseau et al.^[146] fanden an Cer-basierten Katalysatoren bei der Adsorption von Methanol die Bildung von Formiaten. Aresta et al. fanden bei der Kontaktierung von Ceroxid mit Methanol unter Reaktionsbedingungen mittels XPS-Untersuchungen eine Reduktion der Ceratome von Ce^{4+} zu Ce^{3+} auf der Katalysatoroberfläche von etwa 18 %.^[45]

Vergleicht man deren Bandenintensitäten, so findet man für den Katalysator $\text{OG-80CeO}_2\text{-20ZrO}_2$ ein Maximum der Formiatbildung, welcher demnach die höchste Reduzierbarkeit aufweist.

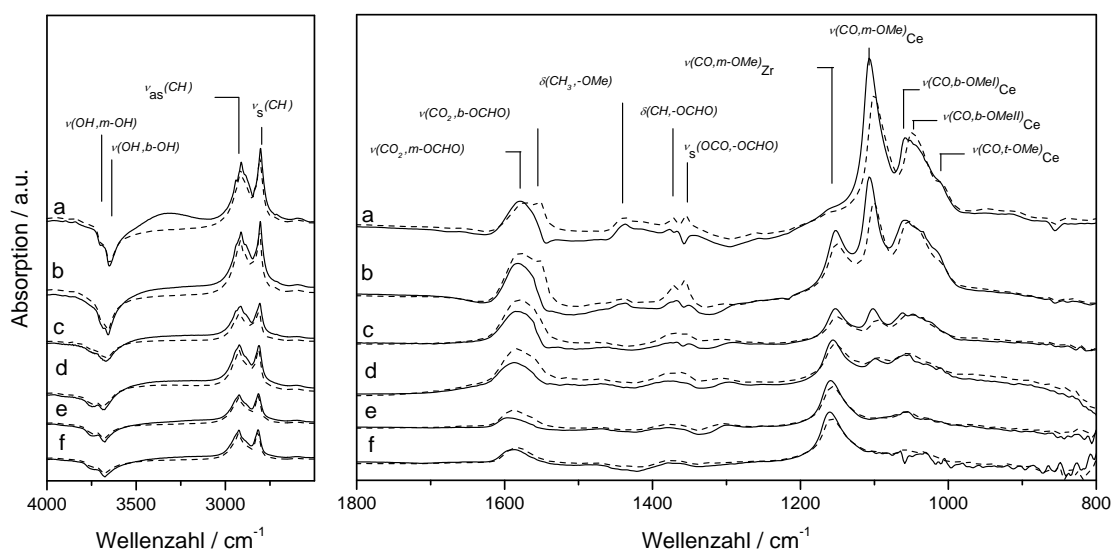


Abbildung 24: DRIFTS-Spektren von Adsorbaten nach 20 minütiger Adsorption (—) und 20 minütiger Desorption (---) von Methanol an 100CeO_2 (a), $80\text{CeO}_2\text{-20ZrO}_2$ (b), $60\text{CeO}_2\text{-40ZrO}_2$ (c), $40\text{CeO}_2\text{-60ZrO}_2$ (d), $20\text{CeO}_2\text{-80ZrO}_2$ (e) und 100ZrO_2 (f).

Einfluss der Vorbehandlung und der Herstellungsbedingungen

Der Einfluss der der Kalzinierungstemperatur ist am Beispiel von HSA-CeO_2 in Abbildung 25 gezeigt. Mit steigender Kalzinierungstemperatur wird eine Intensitätsabnahme der Methoxybanden beobachtet. Demgegenüber nimmt die Konzentration an Formiat entsprechend der gleichbleibenden Bandenintensität nur leicht mit steigender Kalzinierungstemperatur ab, wobei sich jedoch das Verhältnis der Formiate untereinander zu Gunsten des bidentaten Formiats verschiebt. Dies ist ein Indiz für das größere Oxidationsvermögen, respektive einer erhöhten Reduzierbarkeit des Ceroxids mit steigender Kalzinierungstemperatur.

Anhand der in Abbildung 26 gezeigten Adsorptions- und Desorptionsspektren für Ceroxide, hergestellt nach der Oxalat-Gel-Methode, der Pechini-Methode und der High-Surface-Methode lassen sich nur schwer Trends erkennen. Zwar hat OG-Ceroxid die intensivsten Banden für Methoxyadsorbate, jedoch die schwächsten für Formiate. Umgekehrt verhält es sich mit Ceroxid hergestellt nach der Pechini-Methode. HSA-Ceroxid liegt zwischen diesen beiden Zuständen. Eine schlüssige Erklärung ist, dass Methoxygruppen und Formiate um Adsorbatplätze in Konkurrenz stehen.

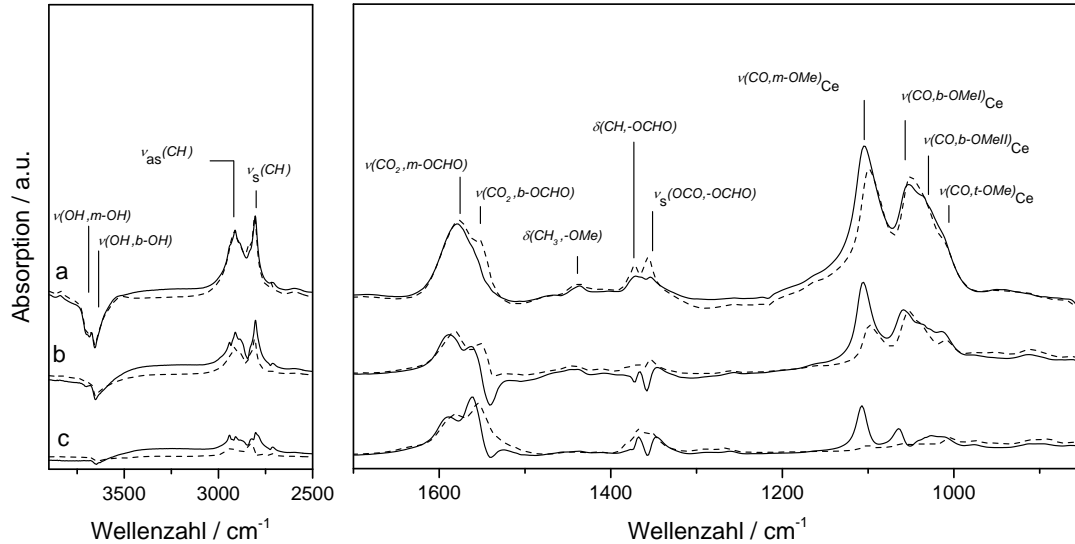


Abbildung 25: DRIFTS-Spektren von Adsorbaten nach 20 minütiger Adsorption (—) und 20 minütiger Desorption (---) von Methanol an HSA-CeO₂ kalziniert bei 400 °C (a), 600 °C (b) und 800 °C (c).

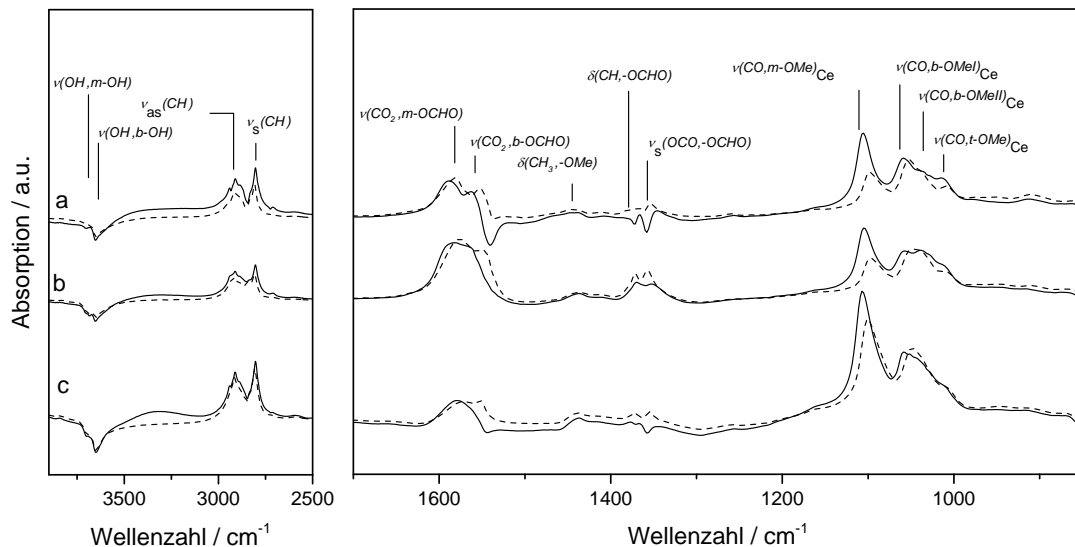


Abbildung 26: DRIFTS-Spektren von Adsorbaten nach 20 minütiger Adsorption (—) und 20 minütiger Desorption (---) von Methanol an HSA-CeO₂ (a), PC-CeO₂ (b) und OG-CeO₂ (c) jeweils kalziniert bei 600 °C.

5.2.2.3 Adsorption von Methanol und CO₂

Neben der separierten Adsorption von CO₂ und Methanol wurden ebenfalls deren Adsorbate bei gleichzeitiger Adsorption untersucht. In Abbildung 27 sind die Adsorbatspektren an PC-CeO₂ (kalziniert bei 600 °C) nach der Adsorption von Methanol und der anschließenden Adsorption von CO₂ dargestellt. Ein Vergleich mit dem Adsorbatspektrum von CO₂ ohne vorherige Adsorption von Methanol zeigt, dass die bei der Adsorption von CO₂ am Methanol-beladenen Katalysator neu entstandene Bande bei 1290 cm⁻¹ sich einer (CO₃)-Streckschwingungsbande von bidentatem Carbonat zuordnen lässt. Weitere Banden des bidentaten Carbonats bei 1265 cm⁻¹ und 1040 cm⁻¹ sind durch die Banden von Formiat bzw. Methoxygruppen verdeckt. Die Bildung von Hydrogencarbonat kann nicht beobachtet werden, da die hierfür nötigen Hydroxygruppen bereits mit Methanol belegt sind. Da sich alle Banden Adsorbatspezies von CO₂ und Methanol zuordnen lassen, ist davon auszugehen, dass die Bildung von Dimethylcarbonat mittels DRIFTS nicht beobachtet werden kann.

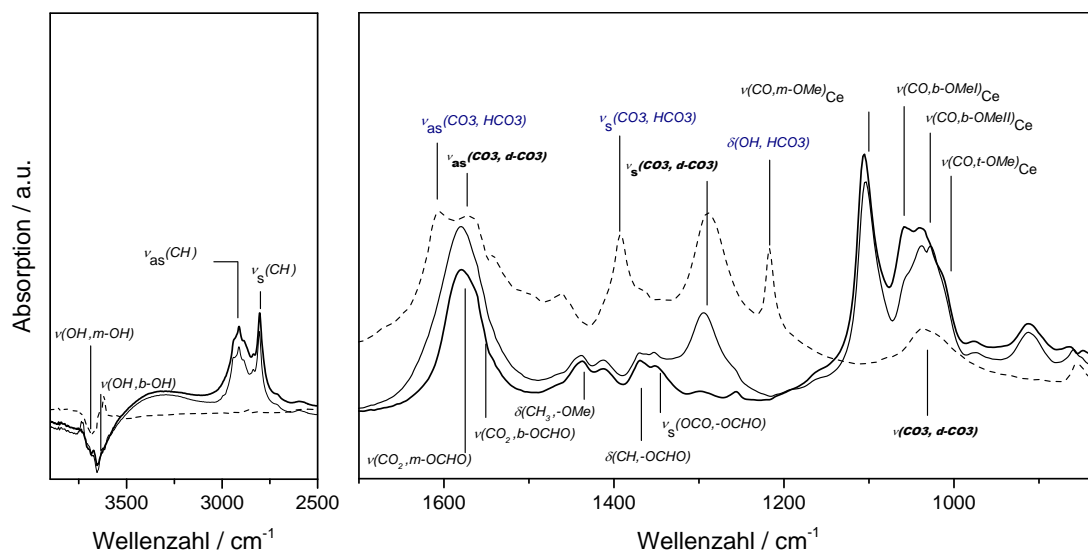


Abbildung 27: DRIFTS-Spektren an PC-CeO₂ (kalziniert bei 600 °C) von Adsorbaten nach 20 minütiger Adsorption von Methanol (—) und der darauf folgenden Adsorption von CO₂ (---). Zum Vergleich ist das Adsorptionsspektrum von CO₂ (---) ohne vorherige Adsorption von Methanol mit dargestellt.

5.2.2.4 Adsorption von Pyridin

Pyridin ist ein häufig verwendetes Probenmolekül zur Charakterisierung von sauren Zentren. Zwischen Brønsted- und Lewis-Acidität kann hierbei anhand der $\nu(\text{CCN})$ -Schwingungsbanden zwischen 1400 cm⁻¹ und 1700 cm⁻¹ unterscheiden werden.^[147] Charakteristische Banden der Pyridinadsorbate an Lewis-sauren Zentren (L-Py) liegen im Bereich von 1445 cm⁻¹ bis 1460 cm⁻¹ und 1600 cm⁻¹ bis 1610 cm⁻¹. Brønsted-saure Zentren (B-Py) ergeben typische Banden bei 1540 cm⁻¹ und 1630 cm⁻¹ bis 1640 cm⁻¹. Des Weiteren kann Pyridin über Wasserstoffbrücken gebunden werden (H-Py) oder bei der Adsorption oxidiert werden (Py-O). Eine

Übersicht über Adsorbate und deren Banden gibt Tabelle 8. Eine Zuordnung weiterer Banden geben Piancastelli et al.^[148] und Long et al.^[149]

Tabelle 8: Bandenzuordnung der Adsorbate von Pyridin in der Literatur. Die als charakteristisch angegeben Banden sind Fett hervorgehoben. Angaben in cm^{-1} .

	Azambre et al. ^[147] Sulfatiertes ZrO_2	Ouyang et al. ^[150] ZrO_2	Zaki et al. ^[151]
L-Py Lewis-saure Zentren; an $(\text{Zr}, \text{Ce})^{4+}$	1445 - 1460 1490 1600 - 1610	1443 1486 1573 1603	CeO_2 : 1618 ZrO_2 : 1605
B-Py Brønsted -saure Zentren; an OH^+	1490 1540 1630 - 1640	1632 - 1640 1530 - 1550	ZrO_2 : 1650
H-Py H-gebunden; an $\text{OH}^{\delta+}$	1594		CeO_2 : 1595 ZrO_2 : 1588
Py-Ox Pyridin-N-oxid an O^{2-} (basisch)	1260 v(NO)		CeO_2 : 1270 v(NO) 1160 1090
Py-Zersetzungsprodukte (Carboxylat; Carbonat)	1580–1500 1400–1300	1540 1477	
α -Pyridon an OH^- (basisch)			CeO_2 : 1670 ZrO_2 : 1675

Adsorbate an OG-Cer-Zirkon-Mischoxiden

Die Adsorbatspektren von Pyridin an OG-Cer-Zirkon-Mischoxiden sind in Abbildung 28 dargestellt. Anhand der beiden Banden bei 1597 cm^{-1} und 1441 cm^{-1} lassen sich für alle Proben Lewis-saure Zentren nachweisen. Über deren Bandenintensitäten zeigt sich, dass Oxide mit weniger als 80 Ma.-% eine nahezu gleiche Konzentration an Lewis-sauren Zentren besitzen, gefolgt von den Katalysatoren 100CeO_2 und $80\text{CeO}_2\text{-}20\text{ZrO}_2$. Auffällig ist eine gleichsam steigende Bandenintensität der, für Pyridin-N-Oxid charakteristischen Bande bei

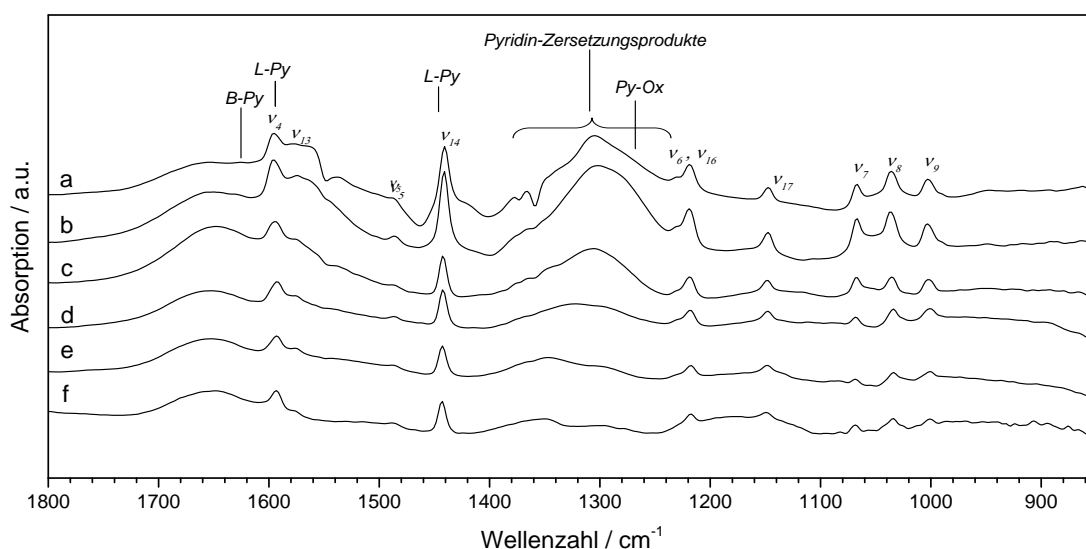


Abbildung 28: DRIFTS-Spektren von Pyridin-Adsorbaten an 100CeO_2 (a), $80\text{CeO}_2\text{-}20\text{ZrO}_2$ (b), $60\text{CeO}_2\text{-}40\text{ZrO}_2$ (c), $40\text{CeO}_2\text{-}60\text{ZrO}_2$ (d), $20\text{CeO}_2\text{-}80\text{ZrO}_2$ (e) und 100ZrO_2 (f) hergestellt nach der Oxalat-Gel-Methode. Zuordnung der Banden anhand von Tabelle 8 und Piancastelli und Long et al.^[148-149]

1270 cm^{-1} .^[147, 151] Diese ist nur als Schulter einer breiten, nicht weiter aufgelösten Bande im Bereich von etwa 1300 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1} sichtbar, welche von Zersetzungsprodukten des Pyridins herrührt.^[147] Grund für die Zersetzung von Pyridin ist ein nucleophiler Angriff durch OH^- und/oder O^{2-} .^[152] Analog der bereits beschriebenen Trends für die Oxidation von Methanoladsorbaten wird mit steigendem Gehalt an Ceroxid eine steigende Bandenintensität für Oxidations- und Zerfallsprodukte von Pyridin beobachtet und erreicht für den Katalysator OG-80 CeO_2 -20 ZrO_2 ein Maximum. Brønsted-saure Zentren können an einer schwachen Bande bei etwa 1630 cm^{-1} beobachtet werden.

Einfluss der Präparationsmethode

Der Einfluss der Herstellungsmethode ist in Abbildung 29 am Beispiel von OG-Ceroxid, PC- CeO_2 und die HSA- CeO_2 dargestellt. Die Intensitäten der Adsorbatbanden folgen dabei keinem erkennbaren Trend. Für die Intensität der charakteristischen Bande für L-Py bei 1597 cm^{-1} und Banden von Pyridin-Zersetzungsprodukten findet man die Reihenfolge HSA- CeO_2 > OG- CeO_2 > Pechini- CeO_2 . Pyridin-*N*-Oxid wird in der Reihenfolge HSA- CeO_2 > Pechini- CeO_2 > OG- CeO_2 gebildet. Eine schwache Bande bei etwa 1630 cm^{-1} steht für die Adsorption von Pyridin an Brønsted-sauren Zentren.

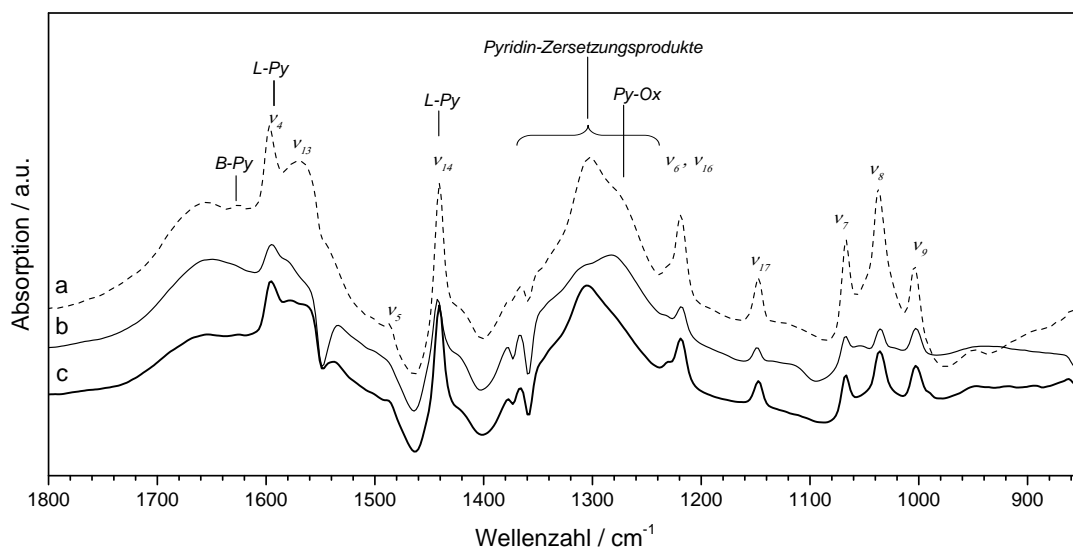


Abbildung 29: DRIFTS-Spektren von Pyridin-Adsorbaten an HSA- CeO_2 (a), CeO_2 hergestellt nach der Pechini-Methode (b) und nach der Oxalat-Gel-Methode (c) jeweils kalziniert bei 600 °C. Zuordnung der Banden anhand von Tabelle 8 und Piancastelli und Long et al.^[148-149]

Einfluss der Vorbehandlung

In Abbildung 30 ist der Einfluss der Vorbehandlung am Beispiel von HSA- CeO_2 dargestellt. Hier zeigen sich zwei Trends. Zum einen nehmen die Lewis-sauren Zentren mit steigender Kalzinierungstemperatur ab, wie sich an der Bande bei 1597 cm^{-1} zeigt. Im Gegenzug nehmen

Pyridin-*N*-Oxid und Zersetzungsprodukte von Pyridin zu. Eine in ihrer Intensität in etwa gleichbleibende schwache Bande bei 1630 cm⁻¹ belegt die Anwesenheit von Brønsted-sauren Zentren.

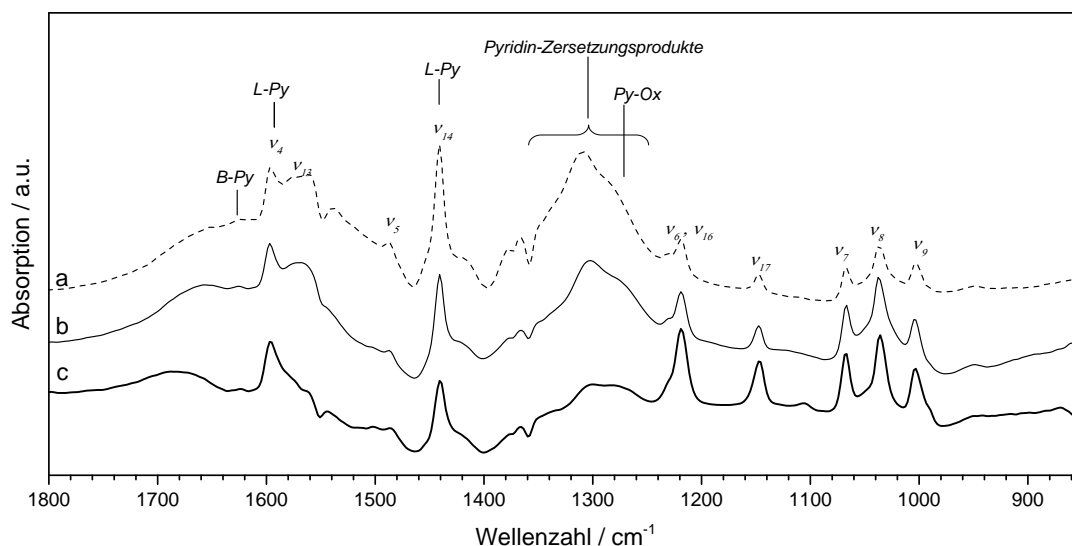


Abbildung 30: DRIFTS-Spektren von Pyridin-Adsorbaten an HSA-CeO₂ kalziniert bei 800 °C (a), 600 °C (b) und 400 °C (c). Zuordnung der Banden anhand von Tabelle 8 und Piancastelli und Long et al.^[148-149]

5.2.3 UV-VIS-Spektroskopie

Wie bereits in DRIFTS-Experimenten anhand der Oxidation von Methanoladsorbaten durch den Katalysator beobachtet, wird der Katalysator unter Reaktionsbedingungen teilweise reduziert. Um dies mittels optischer Spektroskopie nachzuverfolgen, wurde der in der Gasphase getestete Katalysator vor und nach der Reaktion mittels UV-VIS-Spektroskopie charakterisiert. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 31 dargestellt. Intensive Banden zwischen 200 nm und 300 nm lassen sich auf Charge-Transfer-Übergänge ($O^{2-} \rightarrow Ce^{3+}$ und $O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$) von oberflächennahen Ce^{3+} - und Ce^{4+} -Spezies zurückführen.^[153] Von bulk-CeO₂ verursachte Interbandübergänge liegen im Bereich von 300 bis 450 nm.^[153-157] Zudem zeigt der im Gasphasenversuch eingesetzte Katalysator eine breite Bande mit einem Maximum bei ca. 500 nm. Diese ist durch Spektrensubtraktion in Abbildung 31 hervorgehoben. Anhand dieser Bande, deren Ursprung ($Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$)-Charge-Transfer-Übergänge sind, kann der Reduktionsgrad von CeO₂ verfolgt werden.^[153, 158] Da nach Binet et al. bei den im Versuch eingestellten Temperaturen von maximal 200 °C lediglich von einer Reduktion der Oberflächenatome auszugehen ist,^[158] ist es naheliegend, dass die mittels DRIFTS beobachtete Oxidation der Methanoladsorbate zu Formiaten zur Reduktion der Katalysatoroberfläche geführt hat. In Gegenwart von Luftsauerstoff lässt sich das gebildete Ce^{3+} leicht wieder oxidieren, wie der Rückgang der Bande bei 500 nm nach drei Wochen Lagerung an der Luft belegt (a-c vs. a-b).

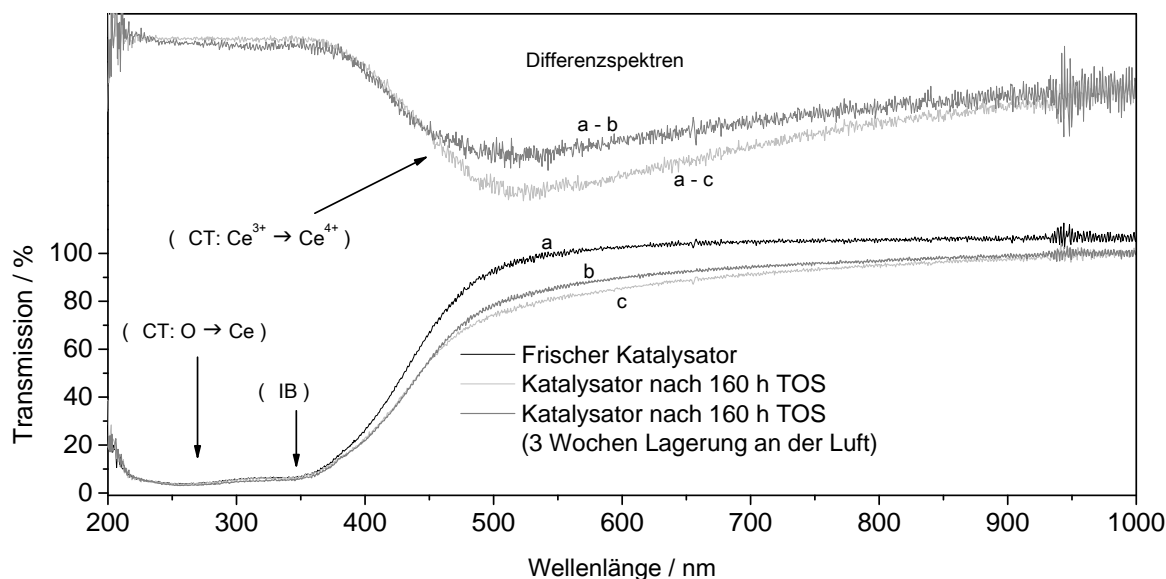


Abbildung 31: UV/VIS-Spektren von unbenutztem Ceroxid (a), Ceroxid nach 160 h TOS im Gasphasenversuch (b) und Spektrum des im Versuch eingesetzten Katalysators nach drei Wochen der Lagerung an Luft (c). Zuordnung der Banden: Interbandübergänge von bulk- CeO_2 (IB), Charge-Transfer-Übergänge ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{4+/3+}$) an der Oberfläche (CT: $\text{O} \rightarrow \text{Ce}$), Charge-Transfer-Übergänge ($\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$) an der Oberfläche (CT: $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$).^[153]

5.3 Testung der Katalysatoren

Zur Testung der Katalysatoren wurde ein 5-fach Batchreaktor mit 30 mL Reaktorvolumen genutzt, um in diskontinuierlichen Versuchen in flüssiger Phase aktive Katalysatoren zu identifizieren und deren Aktivitäten untereinander zu vergleichen. Untersucht wurden hierbei die Variation der Versuchsbedingungen wie beispielsweise dem Druck, der Temperatur und der Katalysatormasse sowie der Einfluss von Parametern der Katalysatorpräparation und der Einfluss wasserentziehender Mittel.

5.3.1 Diskontinuierliche Versuche in flüssiger Phase

5.3.1.1 Variation der Versuchsbedingungen

Für eine optimale Reaktionsführung und die Ermittlung kinetischer Daten ist eine genaue Kenntnis über die Einflüsse der Versuchsbedingungen notwendig. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss Katalysatormenge, der Partikelgröße sowie die Einflüsse von Druck, Temperatur und dem Zusatz ionischer Flüssigkeiten auf die Aktivität der Katalysatoren untersucht.

5.3.1.1.1 Variation der Partikelgröße

Bei einer Gas/Flüssig-Reaktion und der Verwendung eines festen Katalysators kann es aufgrund von Stoffübergangslimitierung sowohl an der Gas/Flüssigkeits-Grenzfläche als auch zwischen der flüssigen Phase und dem Katalysator zu einer verminderten Reaktionsgeschwindigkeit kommen.

Bei der Reaktion von Methanol mit CO₂ kommt es bereits ohne Rührung zu einem raschen Lösungsvorganges des CO₂ im Methanol. Dies kann anhand des starken Temperaturanstiegs von bis zu 10 °C bei der Zuleitung von CO₂ in den Reaktor beobachtet werden. Bei den in den Versuchen verwendeten Temperaturen zwischen 80 °C und 220 °C ist dieser Stoffaustausch nochmals rascher als bei Raumtemperatur. Eine Limitierung durch Lösungsvorgänge des CO₂ in Methanol und somit ein limitierender Einfluss der Rührgeschwindigkeit ist daher auszuschließen. Bei der Verwendung ausreichend kleiner Katalysatorpartikel werden diese von der flüssigen Phase mit annähernd gleicher Geschwindigkeit wie das strömende Fluid mitgeführt. In diesem Fall ist die Relativgeschwindigkeit der Partikel zum Fluid und damit die Reynolds-Zahl Re annähernd Null und somit unabhängig von der Rührgeschwindigkeit. Hierbei nimmt gemäß des Zusammenhangs nach Brauer und Sucker^[159] die Sherwood-Zahl einen fixen Minimalwert an (Gleichung 33), woraus für die Komponente i die alleinige Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten $k_{i,s}$ von dem Partikeldurchmesser d_p und dem Diffusionskoeffizienten $D_{i,l}$ folgt (Gleichung 34). Um eine entsprechende Stofftransportlimitierung auszuschließen, wurde im Versuch die Körnung des Katalysators variiert und anhand der in Abbildung 32 dargestellten konstanten Umsätze für den Oxalat-Gel-Katalysator 80CeO₂-20ZrO₂ mit Körnungen von 63 µm, 200 µm und 500 µm eine Stofftransportlimitierung ausgeschlossen.

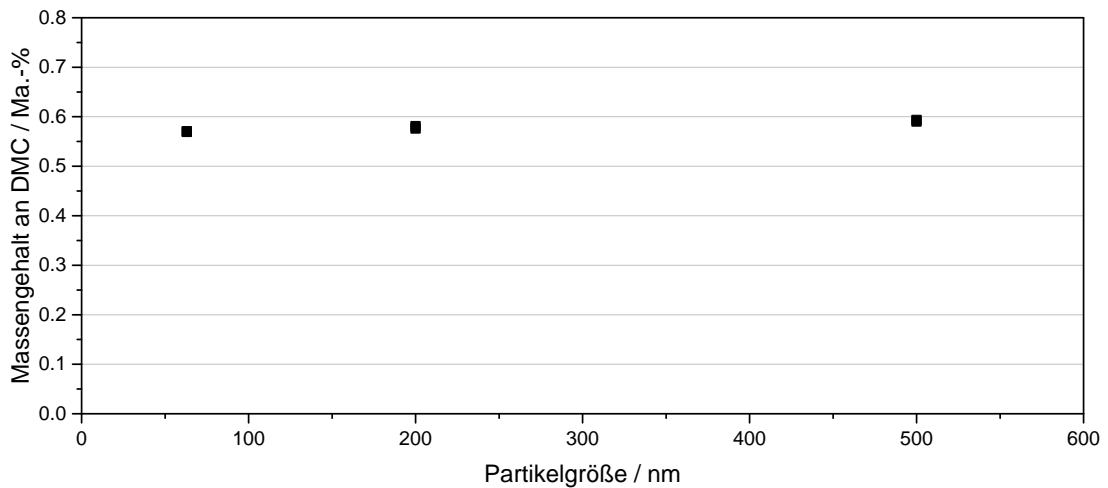


Abbildung 32: Einfluss der Partikelgröße auf die Aktivität des Katalysators. Reaktionsbedingungen: 50 mg OG-80CeO₂-20ZrO₂ Katalysator; 10 mL Methanol; 150 °C; 65 bar (bei Reaktionstemperatur); 1 h; 600 rpm.

$$Sh = 2 + C \cdot \frac{(Re \cdot Sc)^{1,7}}{1 + (Re \cdot Sc)^{1,2}} \quad \text{für } Re < 3 \cdot 10^5; 0 < Sc < \infty \quad \text{mit } C = \text{Konstante} \quad \text{Gleichung 33}$$

$$k_{i,s} = Sh \cdot \frac{D_{i,l}}{d_p} \quad \text{mit } Sh = \frac{k_{i,s} \cdot d_p}{D_{i,l}} = \text{konstant} \quad \text{Gleichung 34}$$

(Sh = Sherwood-Zahl, Re = Reynolds-Zahl, Sc = Schmidt-Zahl, $D_{i,l}$ = Diffusionskoeffizient; d_p = Partikeldurchmesser, $k_{i,s}$ = Stoffübergangskoeffizient)

5.3.1.1.2 Einfluss der Katalysatormasse und Reaktionszeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist das Produkt einer Geschwindigkeitskonstanten $k_{(T)}$ und einer Funktion $f_{([MeOH];[CO_2])}$ der Methanol- und CO_2 -Konzentration (Gleichung 35). Die Anzahl der Aktivzentren eines bestimmten Katalysators geht dabei in die Geschwindigkeitskonstante $k_{(T)}$ als konstanter Faktor mit ein. Daher sollte eine Verdopplung der Katalysatormasse bei Ausschluss einer Stofftransportlimitierung (siehe vorangehendes Kapitel) durch die Verdopplung der Anzahl an Aktivzentren ebenfalls als Multiplikator in $k_{(T)}$ eingehen. Wird der Druck von CO_2 konstant gehalten und die Konzentration von Methanol als unveränderlich angesehen, so ergibt sich der in Gleichung 36 angegebene Ausdruck, aus dem sich die Abhängigkeit der DMC-Konzentration $[DMC]_t$ zum Zeitpunkt t ableiten lässt (Gleichung 38). Da sich entsprechend Gleichung 38 die Katalysatormasse als Teil einer kinetischen Konstante auffassen lässt, werden für gleich große Produkte aus Katalysatormasse $m_{Kat.}$ und Reaktionszeit t gleiche Massengehalte an DMC erhalten. Dieses Verhalten ist in Abbildung 33 dargestellt.

Werden bei der Reaktion die thermodynamisch maximal möglichen Umsätze erreicht, so hat die Katalysatormasse oder Reaktionszeit keinen Einfluss mehr auf die Menge an gebildetem DMC. Dieser Sachverhalt wird folgend zum Nachweis des Gleichgewichtszustandes verwendet. Dies ist anhand der in Abbildung 34 und 35 dargestellten, konstanten Umsätze in Abhängigkeit der Katalysatormasse bzw. der Reaktionszeit entsprechend der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts belegt. Die Gleichgewichtsausbeute an DMC beträgt in beiden Fällen ca. 0,65 Ma.-%.

$$r_{DMC} = \frac{d[DMC]}{dt} = k_{(T)} \cdot f_{([MeOH];[CO_2])} \quad \text{Gleichung 35}$$

$$r_{DMC} = \frac{d[DMC]}{dt} = m_{Kat.} \cdot k_{(T)} \cdot K_{([MeOH];[CO_2])} \quad \text{bzw.} \quad d[DMC] = m_{Kat.} \cdot k_{(T)} \cdot K_{([MeOH];[CO_2])} dt \quad \text{Gleichung 36}$$

$$\int_0^{[DMC]_t} [DMC] = m_{Kat.} \cdot k_{(T)} \cdot K_{([MeOH];[CO_2])} \int_0^t t \quad \text{Gleichung 37}$$

$$[DMC]_t = (m_{Kat.} \cdot t) \cdot k_{(T)} \cdot K_{([MeOH];[CO_2])} \quad \text{Gleichung 38}$$

(r_{DMC} = DMC-Bildungsgeschwindigkeit, $k_{(T)} = m_{Kat.} \cdot k_{(T)}$ = Geschwindigkeitskonstante, $K_{([MeOH];[CO_2])} = f_{([MeOH];[CO_2])}$ mit $[MeOH]$ & $[CO_2]$ = konstant)

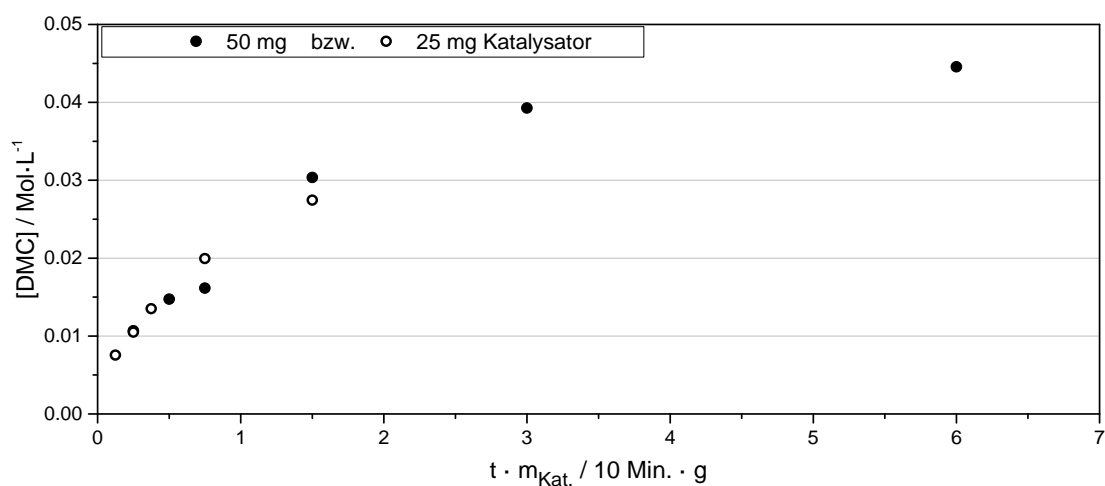


Abbildung 33: Einfluss der Katalysatormasse auf die Menge an gebildeten DMC in Abhängigkeit vom Produkt aus Zeit t und Katalysatormasse $m_{\text{Kat.}}$. Reaktionsbedingungen: 25 mg bzw. 50 mg OG-CeO₂ (KAB105; kalziniert bei 600 °C); 10 mL Methanol; 150 °C; 55 bar (bei Reaktionstemperatur); 600 rpm.

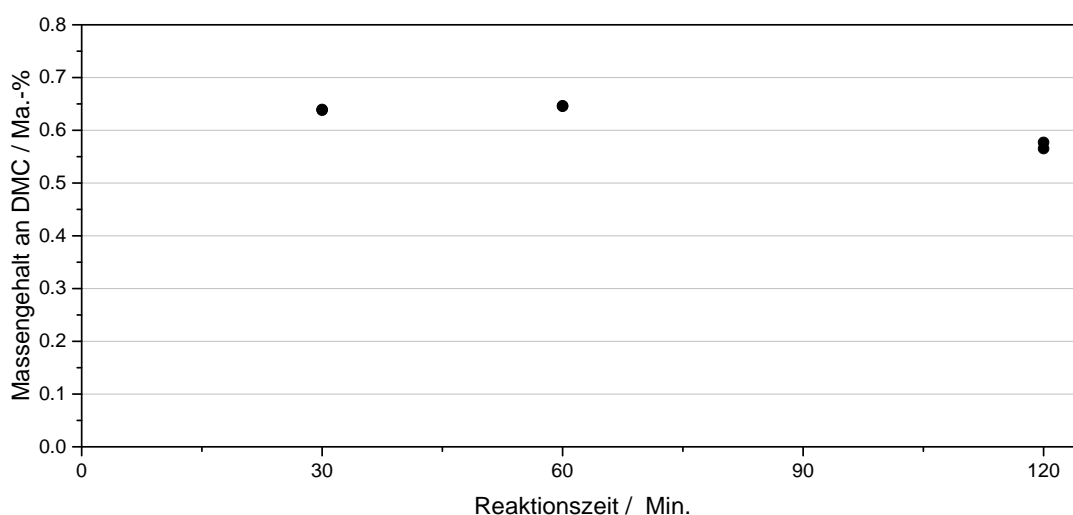


Abbildung 34: Nachweis der Gleichgewichtseinstellung über Variation der Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen: 50 mg HSA-CeO₂ (kalziniert bei 600 °C); 10 mL Methanol; 170 °C; 65 bar (bei Reaktionstemperatur); 600 rpm.

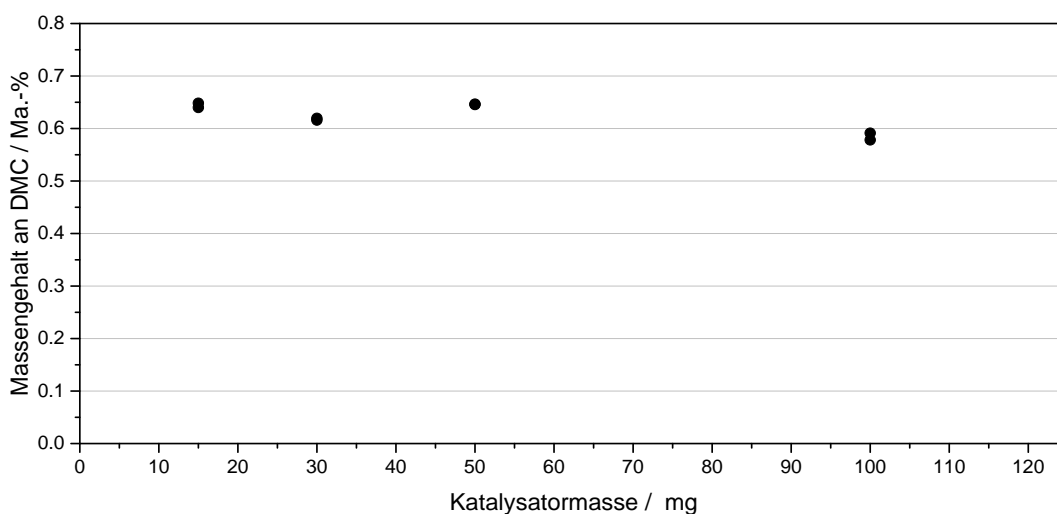


Abbildung 35: Nachweis der Gleichgewichtseinstellung über Variation der Katalysatormasse. Reaktionsbedingungen: HSA-CeO₂ (kalziniert bei 600 °C); 10 mL Methanol; 170 °C; 65 bar (bei Reaktionstemperatur); 1 h; 600 rpm.

5.3.1.1.3 Einfluss des Drucks

Der Reaktionsdruck ist in der Synthese von DMC für das Erreichen hoher Ausbeuten von entscheidender Bedeutung. Jedoch finden sich bezüglich der Abhängigkeit der DMC-Ausbeute vom Reaktionsdruck teils sehr widersprüchliche Ergebnisse in der Literatur (siehe auch 2.2.4 auf Seite 13). Während Cai et al.^[95] und Jiang et al.^[51] mit steigendem Druck jeweils zwei Maxima für die DMC-Ausbeute beobachten, finden Choi et al.^[34] einen linearen Anstieg der DMC-Ausbeute mit dem Druck bis 300 bar. Ebenfalls Wu et al.^[56] und Zhang et al.^[67] beobachten einen Anstieg der DMC-Ausbeute mit steigendem Druck. Aufgrund dieser unklaren Verhältnisse ist eine Untersuchung des Druckeinflusses unabdingbar. In Abbildung 36 sind die DMC-Ausbeuten von 30-mL-Batch-Experimenten bis zu einem Druck von 25 bar bis 70 bar dargestellt. In diesem Bereich wird eine lineare Abhängigkeit der DMC-Ausbeute vom Druck beobachtet. Dies entspricht dem von Choi et al.^[34] beobachteten Zusammenhang.

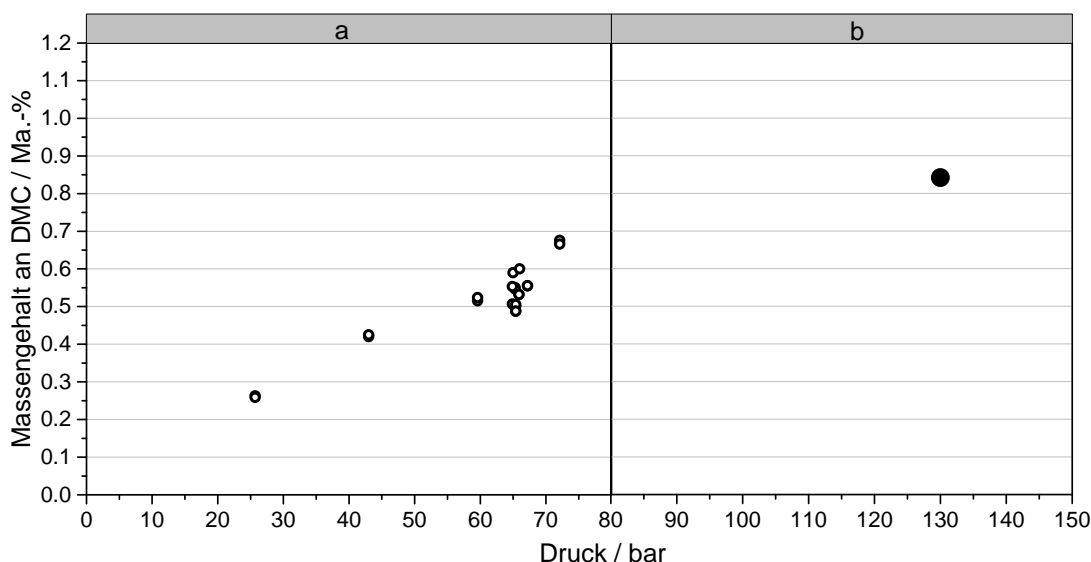


Abbildung 36: Einfluss des Drucks bei der Carboxylierung von Methanol an OG-CeO₂ (kalziniert bei 600 °C) in flüssiger Phase.

Reaktionsbedingungen (a, ○): 30-mL-Batchreaktor; 50 mg Katalysator; 10 mL Methanol; 150 °C; 1 h; 600 rpm.

Reaktionsbedingungen (b, ●): Loopreaktor in Batchfahrweise; 2,5 g Katalysator; 500 mL Methanol; 150 °C; 3,8 h.

Da im 30-mL Batch-Reaktor experimentell lediglich Drücke bis etwa 80 bar realisierbar waren, wurden außerdem Versuche beim Kooperationspartners Bayer-Technology-Service durchgeführt. In der dort vorhandenen Anlage war es möglich, dem Reaktor verflüssigtes CO₂ mittels HPLC zuzuführen und so Drücke bis etwa 130 bar zu erreichen. Die erhaltene Ausbeute ist im Hochdruckbereich der Abbildung 36 mit dargestellt. Im Hochdruckexperiment wird ebenfalls eine Steigerung der DMC-Ausbeute gegenüber dem niedrigeren Druck erhalten, jedoch weicht die Ausbeute an DMC vom linearen Verhalten ab. Begründet liegt dies in dem Nichterreichen des Gleichgewichtszustandes selbst nach 3,8 Stunden Reaktionszeit aufgrund von Verunreinigungen im Reaktor, welche bereits in Vorversuchen zu einer Deaktivierung des Kataly-

sators geführt hatten. Nach Choi et al.^[34] ist für den Bereich bis 130 bar eine Fortsetzung des linearen Zusammenhang zu erwarten gewesen. Die Umsatz-Zeit-Kurve dieses Versuches ist im Anhang (Abschnitt A.8, Seite 113, Abbildung 82) dargestellt.

5.3.1.1.4 Einfluss der Temperatur

Die Reaktionstemperatur hat gemäß dem Arrhenius-Gesetz (Gleichung 39) Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante k_{DMC} der DMC-Bildungsgeschwindigkeit r_{DMC} (Gleichung 40). Da es sich bei der Carboxylierung von Methanol zu DMC um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, und der Gleichgewichtsumsatz unter den gewählten Reaktionsbedingungen erreicht werden kann (siehe Kapitel 5.3.1.1.2), muss auch die Rückreaktion $r_{-\text{DMC}}$ berücksichtigt werden, welche zunehmend an Bedeutung gewinnt, je ähnlicher die Konzentrationen dem jeweiligen Gleichgewichtszustand sind. Ist schließlich ein Gleichgewichtszustand erreicht, so sind die Bildungsgeschwindigkeit von DMC und die Rückreaktion gleich groß und die DMC-Konzentrationen über die Gleichgewichtskonstante festgelegt. Da diese über die Reaktionsenthalpie von der Reaktionstemperatur abhängig ist, und es sich bei der Carboxylierung von Methanol um eine exotherme Reaktion handelt^[86], ist mit steigender Reaktionstemperatur bei Einstellung des Gleichgewichts ein Rückgang der Produktkonzentration zu erwarten.

Um den Einfluss der Reaktionstemperatur zu untersuchen, wurden im Rahmen dieser Arbeit Experimente mit OG-Cer-Zirkon-Mischoxidkatalysatoren (kalziniert bei 600 °C), mit Massenanteilen an Ceroxid von 0 % bis 100 % ($\Delta x = 20 \%$), im Bereich von 80 °C bis 220 °C durchgeführt. In Abbildung 37 sind die Ergebnisse in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

$$k_{\text{DMC}} = k_{\text{DMC},0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,\text{DMC}}}{R \cdot T}\right) ; k_{-\text{DMC}} = k_{-\text{DMC},0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,-\text{DMC}}}{R \cdot T}\right) \quad \text{Gleichung 39}$$

$$r_{\text{DMC}} = k_{\text{DMC}} \cdot f_{([\text{MeOH}],[\text{CO}_2])} ; r_{-\text{DMC}} = k_{-\text{DMC}} \cdot f_{([\text{DMC}],[\text{H}_2\text{O}])} \quad \text{Gleichung 40}$$

(r_{DMC} = Bildungsgeschwindigkeit von DMC, $r_{-\text{DMC}}$ = Zersetzungsgeschwindigkeit von DMC, k_{DMC} und $k_{-\text{DMC}}$ = Geschwindigkeitskonstanten)

Im Bereich niedriger Temperaturen steigen die Mengen an gebildetem DMC bis zu einer gewissen Temperatur an. Bei höheren Temperaturen nähern sich die erreichten Ausbeuten an DMC unabhängig vom verwendeten Katalysator einem temperaturabhängigen, fixen Wert an. Dieser entspricht der Gleichgewichtsausbeute an DMC und stellt damit die unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen thermodynamisch maximal mögliche Menge an DMC dar. Vor Erreichen des Gleichgewichtszustandes können anhand der Mengen an gebildetem DMC die Aktivitäten der Katalysatoren verglichen werden. Hierbei ist der Katalysator OG-80CeO₂-20ZrO₂ unter den getesteten Mischoxiden der aktivste Katalysator, gefolgt von OG-100CeO₂ und den übrigen Oxiden in der Reihenfolge ihres Gehalts an CeO₂.

Mit der Aktivität sind ebenfalls die Lagen der in Abbildung 37 gezeigten Maxima für die DMC-Ausbeute und dessen Absolutwerte verbunden. Da bei einer hohen Aktivität das thermodynamische Gleichgewicht in einer vorgegeben Reaktionszeit bereits bei niedrigeren Temperaturen erreicht werden kann, sind aufgrund der negativen Reaktionsenthalpie der Reaktion damit automatisch auch höhere Gleichgewichtskonzentrationen an DMC verbunden. Der maximal erreichte DMC-Gehalt von ca. 0,7 Ma.-% in Methanol für den Katalysator OG-80CeO₂-20ZrO₂ bzw. OG-100CeO₂ entspricht dabei einem Umsatz an Methanol von etwa 0,5 % und bezogen und standardisiert auf die Masse an eingesetztem Katalysator und der Reaktionszeit, einer spezifischen DMC-Bildungsrate von 1,1 g_{DMC}·g_{Kat.}⁻¹·h⁻¹. Eine vollständige Liste der spezifischen Bildungsraten, ist im Anhang in Abschnitt A.8 (ab Seite 113) angegeben. Ähnliche Temperaturverläufe wurden von Tomishige et al.^[68, 71] für ZrO₂ und 25CeO₂-75ZrO₂ beobachtet. Die maximale spezifische Bildungsrate von 0,02 g_{DMC}·g_{Kat.}⁻¹·h⁻¹ für ZrO₂ wurde hierbei von Tomishige et al. bei 170 °C bzw. von 0,04 g_{DMC}·g_{Kat.}⁻¹·h⁻¹ für 25CeO₂-75ZrO₂ bei 110 °C gefunden, wobei die spezifischen DMC-Bildungsraten der Katalysatoren deutlich geringer sind als die der Katalysatoren dieser Arbeit.

Anhand der DMC-Ausbeuten im Bereich niedriger Temperaturen, also im kinetisch kontrollierten Regime, lassen sich durch Auftragung der logarithmierten spezifischen DMC-Bildungsraten gegen T⁻¹ (Abbildung 38) die Aktivierungsenergien für die jeweiligen Katalysatoren bestimmen. Eine Annahme, die hierbei getroffen werden muss, ist die Vernachlässigbarkeit der Rückreaktion bei geringen Methanolumsätzen. Der Bereich, in welchem diese Annahme Gültigkeit besitzt, lässt sich leicht anhand des linearen Verlaufs bei entsprechender Auftragung feststellen.

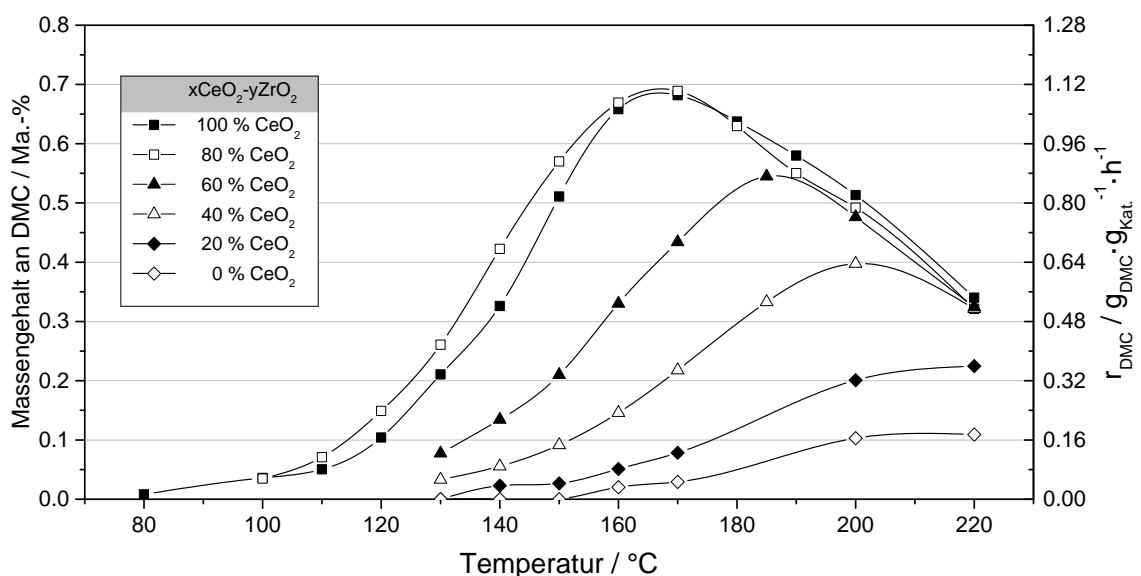


Abbildung 37: Einfluss der Reaktionstemperatur bei der Carboxylierung von Methanol an OG-xCeO₂-yZrO₂-Mischoxiden (y = 100 - x) mit x = 100 (■); 80 (□); 60 (▲); 40 (△); 20 (◆) und 0 (◇) in flüssiger Phase. Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator; 10 mL Methanol; 65 bar (bei Reaktionstemperatur); 1 h; 600 rpm.

Die anhand der Regressionsgeraden in Abbildung 38 bestimmten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Für einen Zirkonoxidgehalt von 80 Ma.-% ist der ermittelte Wert aufgrund der geringen Umsätze bereits stark fehlerbehaftet. Für reines OG-Zirkonoxid konnte keine Aktivierungsenergie bestimmt werden. Für die übrigen Oxide ergeben sich Aktivierungsenergien zwischen $69,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $77,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mit absoluten Fehlern zwischen $0,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $4,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Der einzige bekannte Literaturwert für oxydische Katalysatoren wurde von Eta et al. für $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ durch Parameterschätzung in einen kinetischen Ansatz der DMC-Bildung unter Verwendung von Butylenoxid als wasserentziehendes Mittel zu $62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 6,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt.^[98] Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist hierbei die Bildung von Monomethylcarbonat aus einer aktivierten Methanolspezies und CO_2 .^[44, 98] Unter Einbeziehung des angegebenen Fehlers liegt der von Eta et al. bestimmte Wert für die Aktivierungsenergie nahe den Aktivierungsenergien dieser Arbeit. Ein von Cai et al.^[95] ermittelter Wert für die Aktivierungsenergie von $28,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mit CH_3OK und MeI als Katalysatoren weicht deutlich von den Werten dieser Arbeit ab, was ein Indiz für einen abweichenden Mechanismus bei Verwendung dieses Katalysatorsystems ist.

Tabelle 9: Aktivierungsenergien für die OG-Mischoxidkatalysatoren.

$x\text{CeO}_2\text{-yZrO}_2$	100CeO ₂	80CeO ₂	60CeO ₂	40CeO ₂	20CeO ₂
Katalysator-Nr.	KAB105	KAB101	KAB102	KAB103	KAB104
Aktivierungsenergie $E_A / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$73,9 \pm 2,2$	$77,9 \pm 4,2$	$69,6 \pm 1,7$	$71,5 \pm 0,2$	$65,7 \pm 11,0$

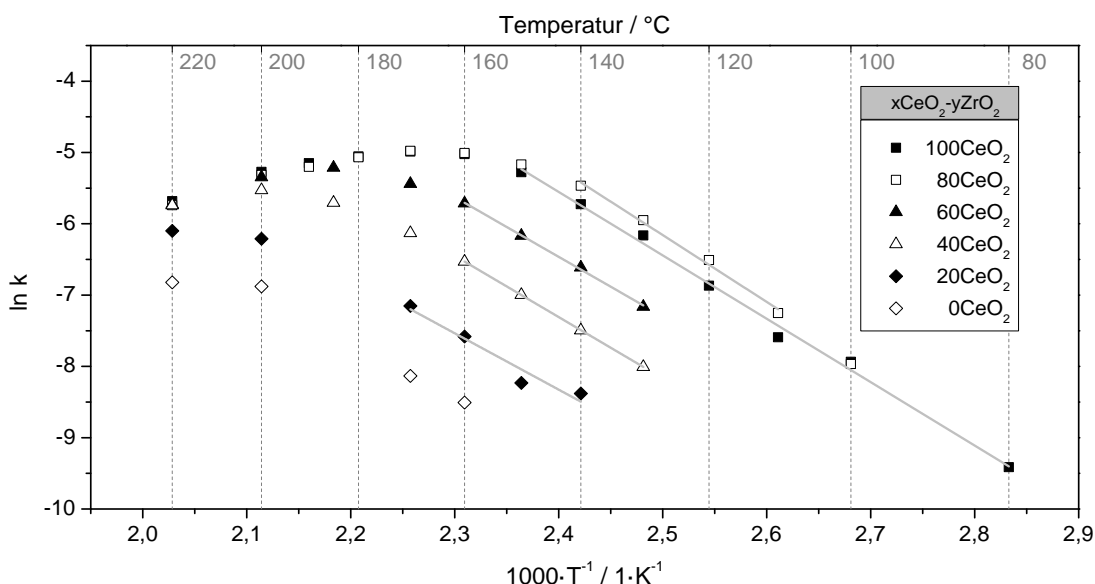


Abbildung 38: Auftragung der logarithmierten DMC-Ausbeute pro Zeit gegen T^{-1} für die Carboxylierung von Methanol an $x\text{CeO}_2\text{-yZrO}_2$ -Mischoxiden ($y = 100 - x$) mit $x = 100$ (■), 80 (□), 60 (▲), 40 (△), 20 (◆) und 0 (◇) in flüssiger Phase. Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator, 10 mL Methanol, 65 bar (bei Reaktionstemperatur), 1 h, 600 rpm.

5.3.1.2 Optimierung der Katalysatoren

Zur Testung von Katalysatoren wurden diese in Screeningversuchen zunächst bei 150 °C und 65 bar Reaktionsdruck auf ihre Aktivität in der Carboxylierung von Methanol getestet. Im Anhang ist in Tabelle 36 bis 40 (Abschnitt A.8.1.2, Seite 120) eine Übersicht zu den dabei als gänzlich inaktiv befundenen Katalysatoren gegeben. Hierunter befanden sich oxidische Katalysatoren wie ZnO, TiO₂, MgO, CuO, Co₂O₃, Fe₂O₃, WO_x, MoO_x und VO_x sowie Salze von Heteropolysäuren, Metall/Träger-Katalysatoren als auch eine Reihe an Cer-basierten Katalysatoren. Die Ergebnisse bestätigen und ergänzen die von Aresta et al.^[45] und Tomishige et al.^[62] gemachten Angaben zur Aktivität verschiedener Oxide und Carbonate. Das in der Literatur oftmals als Co-Katalysator verwendete Methyljodid, welches beispielsweise bei Verwendung von K₂CO₃ als Katalysator essenziell für die Aktivität des Katalysators ist,^[46] wurde in dieser Arbeit nicht eingesetzt. Die nach Aouissi et al.^[49] erwartete Aktivität von Heteropolysäuresalzen konnten nicht bestätigt werden. Ionische Flüssigkeiten, für welche aufgrund der räumlichen Nähe potentiell aktiver Zentren mit unterschiedlicher Ladung eine Aktivität denkbar gewesen wäre, erwiesen sich als inaktiv und führten teilweise als Zusatz zu Ceroxid zu einem Totalverlust der katalytischen Aktivität (siehe Abschnitt A.8.1.3; Seite 122). Wie in den vorangegangenen Kapiteln bereits dargestellt, sind Zirkon- und Ceroxid-basierte Katalysatoren aktiv in der Carboxylierung von Methanol zu DMC. Zwar wurden in GC/MS-Chromatogrammen von ausgewählten Proben geringste Spuren von möglichen Nebenprodukten der Reaktion gefunden, jedoch sind diese mit der üblicherweise verwendeten gaschromatografischen Analyse der Versuchsproben im Rahmen nicht detektierbar (siehe Abschnitt 5.1). Daher wird für alle Ceroxid- und Zirkonoxid-basierten Katalysatoren in Übereinstimmung mit der Literatur^[62, 64-65, 68-69] eine Selektivität von 100 % erreicht und diese im Folgenden nicht weiter diskutiert.

Um die Aktivitäten der aktiven Katalysatoren genauer differenzieren zu können, ist es nötig diese unter Bedingungen zu testen, bei denen ein Umsatz im kinetisch kontrollierten Regime erreicht wird. Um dies zu gewährleisten wurden jeweils 50 mg Katalysator bei 65 bar Reaktionsdruck zur Umsetzung von 10 mL Methanol im 30-mL-Batchautoklaven bei 130 °C oder 140 °C in einem einstündigen Versuch eingesetzt. Im Folgenden werden die so bestimmten Einflüsse verschiedener Zusätze und Variationen bei der Herstellung von Ceroxid-basierten Katalysatoren vorgestellt.

5.3.1.2.1 Einfluss der Präparationsmethode

Für das in dieser Arbeit häufig angewandte Präparationsverfahren nach der Oxalat-Gel-Methode wurde der Einfluss des Lösungsmittels während der Präparation untersucht und des Chelatisierungsreagenz variiert. Anstelle von Oxalsäure wurde hierzu in gleicher Stöchio-

metrie Zitronensäure bei der Präparation der Vorläuferverbindung zugegeben. Die Ergebnisse von Aktivitätstests bei 130 °C sind in Abbildung 39 dargestellt. Unter Berücksichtigung der Streuung der Aktivitäten bei gleichartig hergestellten Katalysatoren lässt sich davon ausgehen, dass die Wahl des Lösungsmittels bei der Präparation keinen Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren hat, obwohl die Katalysatoren nach Kanade et al.^[160] deutliche Unterschiede in ihrer Kristallinität zeigen sollten. Untersucht wurden diese im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht.

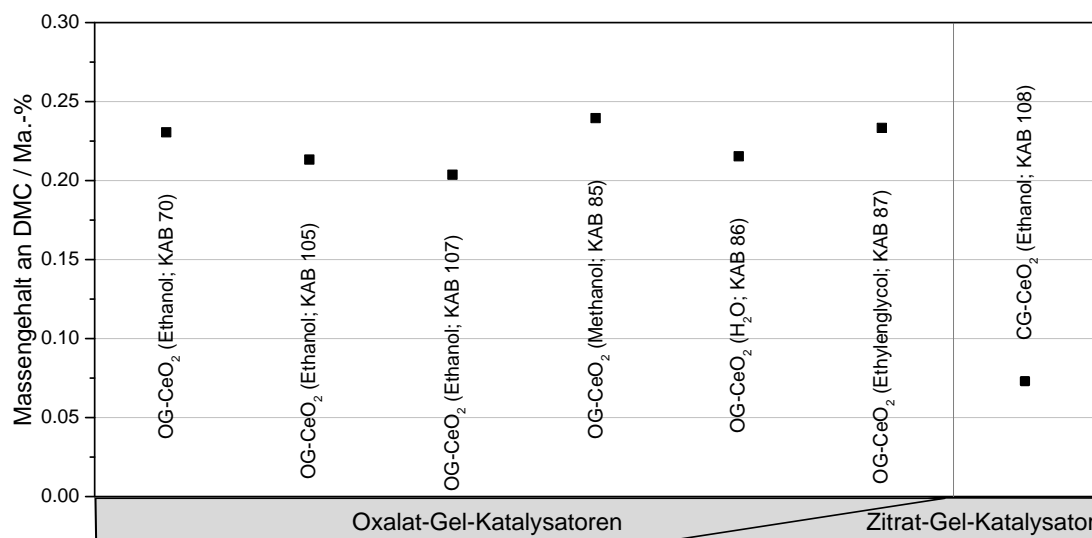


Abbildung 39: Einfluss des Lösungsmittels und des Chelatisierungsreagenzes bei der Herstellung von Ceroxid auf die Aktivität der Katalysatoren. Testbedingungen: 50 mg Katalysator, 10 mL Methanol, 130 °C, 65 bar (bei Reaktionstemperatur), 1 h, 600 rpm.

Die Möglichkeit zur Präparation der Katalysatoren, Wasser anstelle von brennbaren Lösungsmitteln wie Methanol oder Ethanol zu verwenden, bietet vor allem für industrielle Anwendungen Vorteile. Aufgrund der rascheren Trocknung der gelierten Vorläuferverbindungen wurde im Rahmen dieser Arbeit weiterhin Ethanol zur Katalysatorpräparation verwendet.

Bei Verwendung von Zitronensäure als Chelatisierungsreagenz hingegen ist ein deutlicher Aktivitätsverlust zu beobachten. Daher wurde zur Herstellung von Katalysatoren, hergestellt über die Gel-Fällungsmethode, Oxalsäure verwendet.

Neben der Oxalat-Gel-Methode wurden weitere Fällungsmethoden sowie Solvothermalsynthesen durchgeführt. Die Synthese nach Pechini et al.^[128], welche Zitronensäure und Ethylenglycol als Chelatisierungsreagenz verwendet sowie die Fällung durch Harnstoffzersetzung nach Kern^[135] sind im Kapitel 4.1 beschrieben. Weitere, der Literatur entnommene Präparationsmethoden, sind im Anhang in Abschnitt A.2 (ab Seite 100) aufgeführt.

Sowohl die nach Si et al.^[134] über Solvothermalsynthese hergestellten CeO₂-Nanocubes (REM-Aufnahme siehe Abbildung 73 auf Seite 103) als auch die über die Solvothermalmethode

nach Wie et al. (REM-Aufnahme siehe Abbildung 72 auf Seite 103) erhaltenen Ceroxid-Plättchen zeigten keine Aktivität. Die nach Si et al. hergestellten Nanocubes wurden bezüglich ihrer spezifischen Oberfläche und ihrer Kristallinität charakterisiert. Mögliche Ursache für die Inaktivität der beiden Katalysatoren ist eventuell deren geringe BET-Oberfläche, welche durch die hohe Kristallitgröße von ca. 50 nm bedingt ist.

In Abbildung 40 sind die Aktivitäten der Katalysatoren, hergestellt über unterschiedliche Methoden, gegen die Kalzinierungstemperatur aufgetragen. In der linken Grafik dargestellt sind die Aktivitäten der in dieser Arbeit am intensivsten untersuchten Katalysatoren. Im direkten Vergleich ist ersichtlich, das Ceroxid, präpariert nach der Pechini(PC)-Methode deutlich aktiver ist als Oxalat-Gel-CeO₂. Eine weitere Aktivitätssteigerung wird erreicht durch Verwendung der High-Surface-Area-Methode nach Kern.^[161] Anhand von DRIFTS-Untersuchungen wurde diese Reihenfolge in den Aktivitäten (OG-CeO₂ < Pechini-CeO₂ < HSA-CeO₂) bereits anhand der Konzentration von Methanol- und CO₂-Adsorbaten prognostiziert.

Weitere Herstellungsmethoden werden im rechten Diagramm der Abbildung 40 in Abhängigkeit deren Kalzinierungstemperatur verglichen. Unabhängig von der Herstellungsmethode wurde dabei mit einer höheren Kalzinierungstemperatur tendenziell eine höhere Katalysatoraktivität beobachtet. Wurden die Katalysatoren ein zweites Mal, diesmal bei 600 °C kalziniert, so konnten deren Aktivitäten gegenüber den ursprünglichen Katalysatoren nochmals gesteigert werden.

Eine Auftragung der Aktivität der Katalysatoren gegen die spezifische Oberfläche in Abbildung 41 zeigt, dass aktivere Katalysatoren tendenziell auch höhere Oberflächen besitzen. Dieser

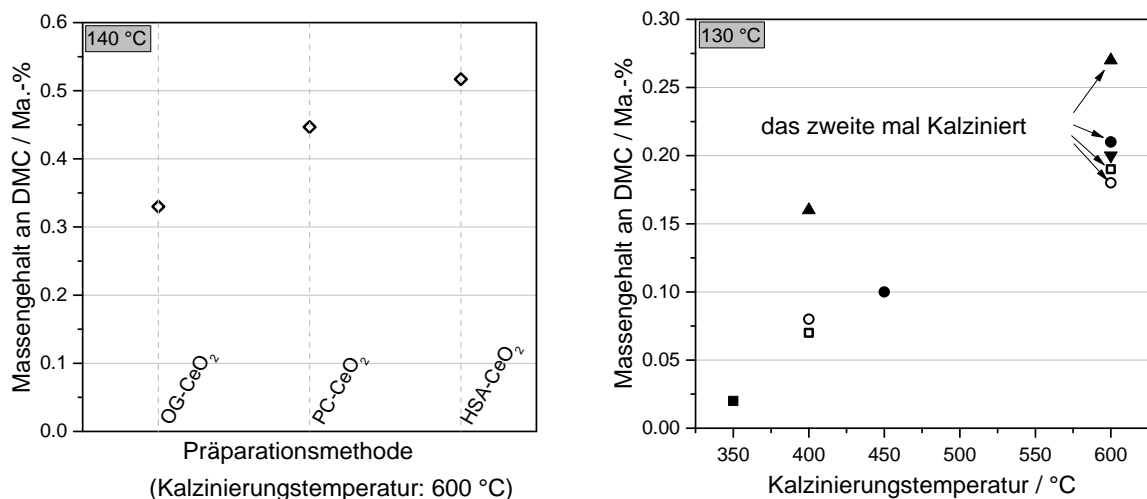


Abbildung 40: Aktivitäten von Katalysatoren, hergestellt nach unterschiedlichen Präparationsmethoden.

■ nach Terribile et al.^[132]; ▼ nach Gosh et al.^[130]; ▲HSA-CeO₂ nach Kern^[161]; □Fällung mit Ammoniak, Wasserstoffperoxid und Milchsäure (siehe Kapitel A.2.1.3); ○ Fällung mit Ammoniak, Wasserstoffperoxid und Maleinsäure (siehe Kapitel A.2.1.3); ●nach Bhogeswararao et al.^[131] Testbedingungen: 50 mg Katalysator; 10 mL Methanol; Reaktionstemperatur siehe Diagramme; 60 bar (bei Reaktionstemperatur); 1 h; 600 rpm.

Zusammenhang wurde bereits von Yoshida et al. für BET-Oberflächen bis etwa $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ beschrieben.^[64] Abweichungen von diesem Trend wurden anhand von Diffraktogrammen mit einer geringeren Kristallinität der betreffenden Katalysatoren begründet. Entsprechend ihrer Beobachtungen ist amorphes Ceroxid nicht katalytisch aktiv. Der Einfluss der Kalzinierung wird im nächsten Kapitel näher untersucht.

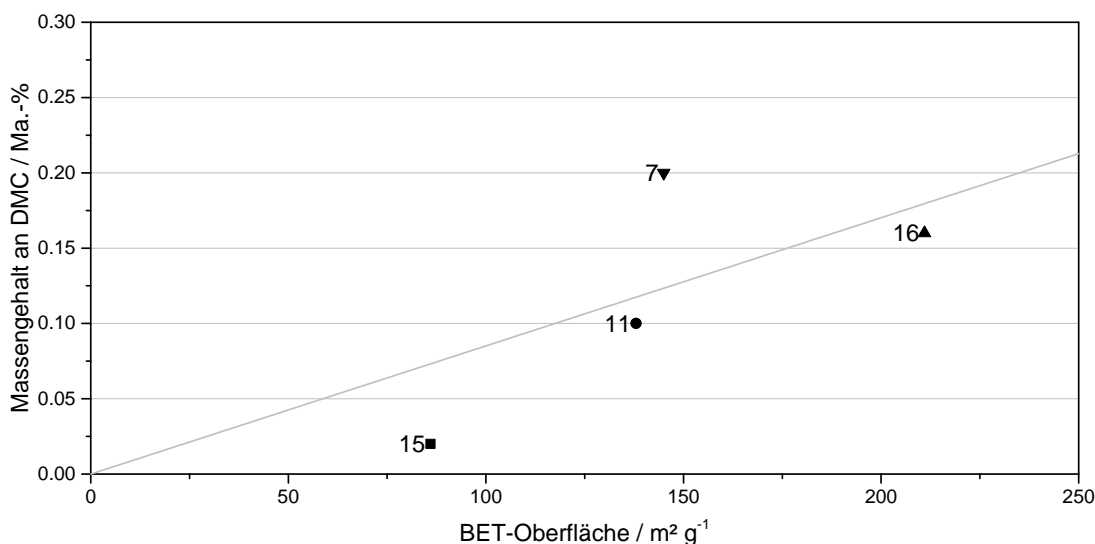


Abbildung 41: Aktivitäten von Katalysatoren, hergestellt nach unterschiedlichen Präparationsmethoden, aufgetragen gegen die BET-Oberfläche der Katalysatoren.

■ nach Terribile et al.^[132]; ▼ nach Gosh et al.^[130]; ▲ nach Kern^[161]; ● nach Bhogeswararao et al.^[131].

Testbedingungen: 50 mg Katalysator, 10 mL Methanol, 130 °C, 60 bar (bei Reaktionstemperatur), 1 h, 600 rpm.

5.3.1.2.2 Einfluss der Vorbehandlung

Wie im vorangehenden Abschnitt festgestellt wurde, hat die Vorbehandlung der Katalysatoren einen entscheidenden Einfluss auf deren Aktivität. Im Folgenden soll der Einfluss der Kalzinierungstemperatur und der dabei angewendeten Heizrate genauer untersucht werden. Hierfür wurden Vorläuferverbindungen des Ceroxids nach der HSA-Methoden durch Harnstoffzersetzung gefällt und identische Chargen zwischen 400 °C und 800 °C mit einer festen Heizrate von $100 \text{ °C} \cdot \text{h}^{-1}$ bzw. bei einer festen Kalzinierungstemperatur von 600 °C mit Heizraten im Bereich von $20 \text{ °C} \cdot \text{h}^{-1}$ bis $600 \text{ °C} \cdot \text{h}^{-1}$ jeweils für vier Stunden bei der Endtemperatur kalziniert. Die katalytischen Aktivitäten wurden im Folgenden bei 140 °C anstelle der im vorangehenden Kapitel verwendeten 130 °C ermittelt, um den relativen Messfehler Fehler durch höhere DMC-Gehalte zu verringern. Wie aus den, in Abbildung 42 dargestellten Werten zu entnehmen ist, wird für eine Kalzinierungstemperatur von 600 °C ein Maximum der katalytischen Aktivität erhalten. Die Heizrate hingegen hat kaum einen Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren.

Um den beobachteten Zusammenhang der Aktivität mit der Kalzinierungstemperatur besser verstehen zu können, wurden die Katalysatorproben kalziniert bei 400 °C, 600 °C und 800 °C

intensiv charakterisiert. Betrachtet man die spezifische Oberfläche der Proben, so findet man mit steigender Kalzinierungstemperatur eine Abnahme der spezifischen Oberfläche von $211 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ auf $47 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Wird eine konstante Dichte an aktiven Zentren pro Fläche vorausgesetzt, so ist aufgrund der Abnahme der BET-Fläche eine Abnahme der katalytischen Aktivität zu erwarten. Dieser Trend wird jedoch erst ab $600 \text{ }^\circ\text{C}$ in Abbildung 42 beobachtet.

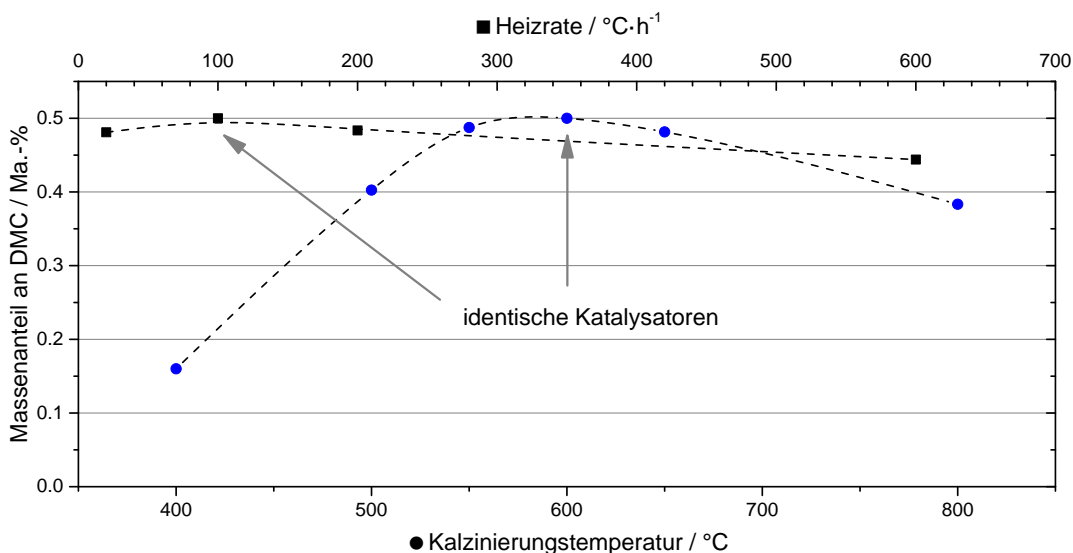


Abbildung 42: Einfluss der Kalzinierungstemperatur (Heizrate = $100 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$) und der Heizrate ($T_{\text{Kalz.}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$) auf die Aktivität der Katalysatoren. Testbedingungen: 50 mg Katalysator, 10 mL Methanol, $140 \text{ }^\circ\text{C}$, 65 bar (bei Reaktionstemperatur), 1 h, 600 rpm.

Die bereits im vorangehenden Kapitel diskutierte Zunahme der Kristallinität mit steigender Kalzinierungstemperatur lässt sich auch für die HSA-Ceroxide beobachten. Die mittlere Kristallitgröße erhöht sich dabei von 7 nm für eine Kalzinierung bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ auf etwa 42 nm für eine Kalzinierung bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Nach Yoshida et al.^[64] ist mit der höheren Kristallinität auch eine Zunahme der Aktivität zu erwarten. Da dies einen gegenläufigen Trend zur erwarteten Aktivitätsabnahme aufgrund sinkender spezifischer Oberfläche darstellt, lässt sich unter Einbeziehung beider Abhängigkeiten das gefundene Aktivitätsverhalten der HSA-Ceroxide von der Kalzinierungstemperatur erklären. Die Trends von spezifischer Oberfläche und Kristallinität sind in Abbildung 43 zusammengefasst und die Beiträge zur Aktivität in Abbildung 44 schematisch dargestellt.

Eine ergänzende Methode zur Klärung der beobachteten Katalysatoraktivität ist die Charakterisierung mittels DRIFT-Spektroskopie. Die Bandenintensitäten der Adsorbate geben dabei Aufschluss über deren Oberflächenkonzentrationen. Ebenso können anhand der gebildeten Adsorbatspezies Rückschlüsse auf mögliche Aktivzentren und Reaktionen auf der Katalysatoroberfläche abgeleitet werden. Die hierzu nötigen Adsorbatspektren von CO_2 , Methanol und Pyridin sind bereits in Kapitel 5.2.2 (ab Seite 35) vorgestellt worden.

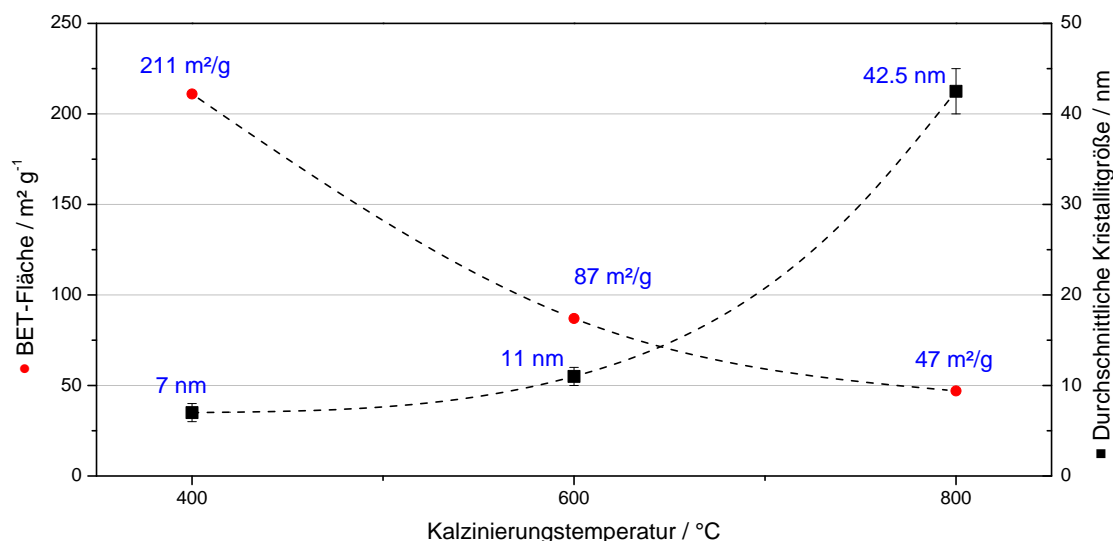


Abbildung 43: Abhängigkeit der Kristallitgröße und der BET-Oberfläche von HSA-CeO₂ von der Kalkinierungstemperatur.

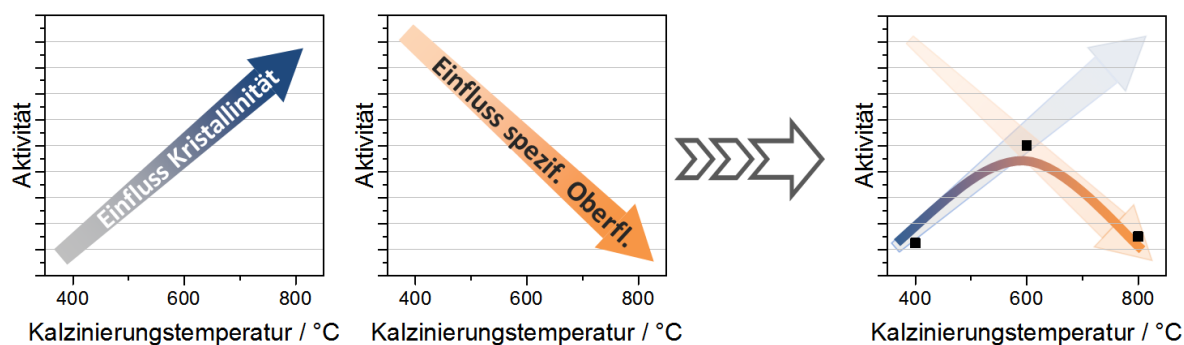


Abbildung 44: Schematische Darstellung der Einflüsse von Kristallinität und spezifischer Oberfläche auf die Katalysatoraktivität.

Um zu klären, inwieweit die beobachteten Intensitäten charakteristischer Banden respektive die Menge der jeweils gebildeten Adsorbate von der spezifischen Oberfläche der Katalysatoren abhängen, wurden die Bandenintensitäten nach 20-minütiger Adsorption von CO₂ bzw. Methanol gegen die BET-Oberfläche der zur Adsorption verwendeten Probe in Abbildung 45 aufgetragen. Sowohl die Adsorbate von CO₂ als auch von mono- und bidentatem Methoxid sowie monodentatem Formiat nehmen in ihrer Bandenintensität und somit in ihrer Konzentration mit kleiner werdender BET-Oberfläche ab. Hierdurch stehen für die Reaktion zu DMC mit steigender Kalkinierungstemperatur weniger dieser Adsorbate zur Verfügung, was in Einklang mit der sinkenden Aktivität der Katalysatoren ab 600 °C steht.

Die Zunahme des bidentaten Formiats stellt bei der Adsorption den einzigen gegenläufigen Trend dar. Dieser ist gleichbedeutend mit einer erhöhten Reduzierbarkeit der Katalysatoroberfläche (siehe Abschnitt 5.2.2.2; Seite 39), was die Vermutung nahelegt, dass die Reduzierbarkeit des Katalysators, hervorgerufen durch eine höhere Kristallinität der Proben, ursächlich für die Aktivitätszunahme der Katalysatoren mit steigender Kalkinierungstemperatur bis 600 °C ist. Erklären lässt sich dies anhand der entstehenden

Sauerstoffdefektstellen bei der Reduktion der Katalysatoroberfläche. Diese stellen potentielle Zentren zur Aktivierung von CO₂ dar.^[162] Nähere Überlegungen zu einem möglichen Mechanismus werden in Abschnitt 5.4 (Seite 82) vorgestellt.

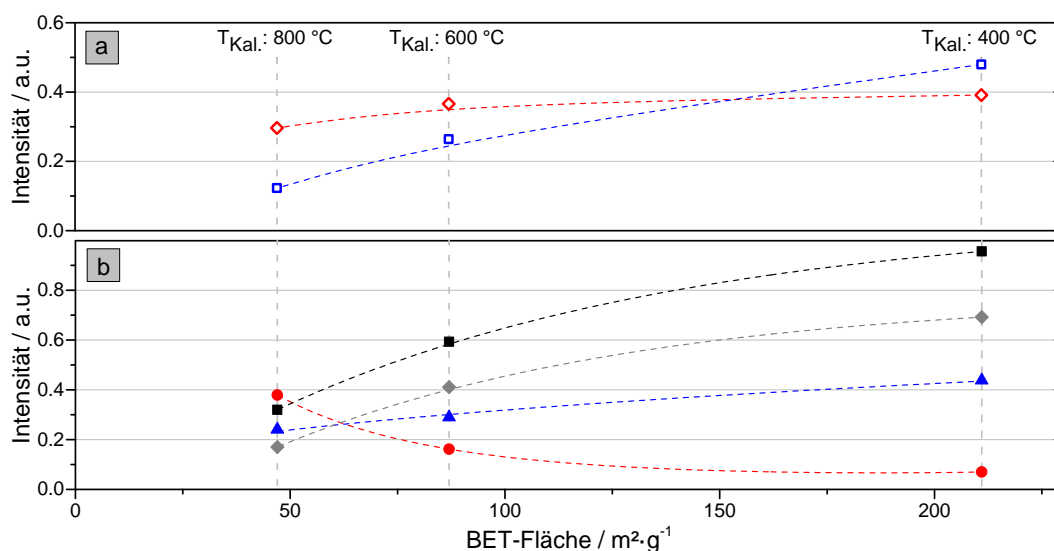


Abbildung 45: Auftragung spezifischer Bandenintensitäten gegen die BET-Oberfläche der Katalysatorproben. CO₂-Adsorbate (a): □ Hydrogencarbonat (1217 cm⁻¹); ◇ bidentates Carbonat (1288 cm⁻¹); MeOH-Adsorbate (b): ■ monodentates Methoxid (1105 cm⁻¹); ◆ bidentates Methoxid (1053 cm⁻¹); ▲ monodentates Formiat (1580 cm⁻¹); ● bidentates Formiat (1552 cm⁻¹).

Unter Berücksichtigung der gegenläufigen Abhängigkeiten der Konzentration und der Reduzierbarkeit der Katalysatoroberfläche von der Kalzinierungstemperatur kann die beobachtete Abhängigkeit der Aktivität der untersuchten Katalysatoren erklärt werden.

5.3.1.2.3 Einfluss der Dotierung

Wie bereits in Kapitel 5.3.1.1.4 bei der Diskussion der Reaktionstemperatur am Beispiel von OG-Cer-Zirkon-Mischoxiden gezeigt wurde, zeigen die Mischoxide mit steigendem Gehalt an Ceroxid eine steigende Aktivität. Jedoch ist nicht das reine Ceroxid der aktivste Katalysator sondern der Katalysator 80CeO₂-20ZrO₂ mit 80 Ma.-% an Ceroxid. Somit führt eine Dotierung des Ceroxids mit weniger aktivem Zirkonoxid zu einer gesteigerten Aktivität. In diesem Kapitel sollen daher der Einfluss der zur Dotierung verwendeten Elemente und deren optimaler Gehalte untersucht werden. Hierfür wurden über die Oxalat-Gel-Methode Vorläuferverbindungen mit 1, 3, 6 und 10 Atomprozent an Dotierungselement (Zr, Fe, Ti, Al) hergestellt, diese bei 600 °C in die Oxide überführt und deren Aktivität experimentell bei 140 °C bestimmt (Abbildung 46).

Unabhängig von der Art des zur Dotierung verwendeten Elementes findet sich unter Verwendung der Oxalat-Gel-Methode ein Aktivitätsmaximum der resultierenden Katalysatoren bei Dotierungsanteilen von ca. 3 Atomprozent. Hierbei werden Aktivitäten erreicht, wie sie für das wesentlich aktivere HSA-CeO₂ gefunden wurden (ca. 0,5 Ma.-% DMC). Eisen- und

Zirkonoxid führten zur höchsten Aktivitätssteigerungen. Bei Dotierungsanteilen größer 3 % wird generell ein Rückgang der Aktivität beobachtet, welcher für eine Dotierung mit Titan und Aluminium stärker ausgeprägt ist als für Eisen und Zirkonium. Für eine Dotierung mit 10 Mol-% Aluminium wird bereits ein Aktivitätsverlust um 80 % gegenüber der Aktivität ohne Dotierung beobachtet. Dies deckt sich mit den, von Aresta et al.^[45] gemachten Beobachtungen. Für eine Dotierung mit 3 Prozent Aluminium wurde von ihnen eine Steigerung der Aktivität gegenüber der Aktivität von undotiertem Ceroxid gefunden, welche bei der nächst höheren Dotierung von 10 Prozent bereits zu einem Aktivitätsrückgang gegenüber dem undotierten Ceroxid von bis zu 30 % führte. Ursachen hierfür wurden nicht diskutiert. Jedoch berichten Aresta et al. von einer verminderten Reduzierbarkeit der Katalysatoroberfläche aufgrund der steigenden Dotierung mit Aluminium.

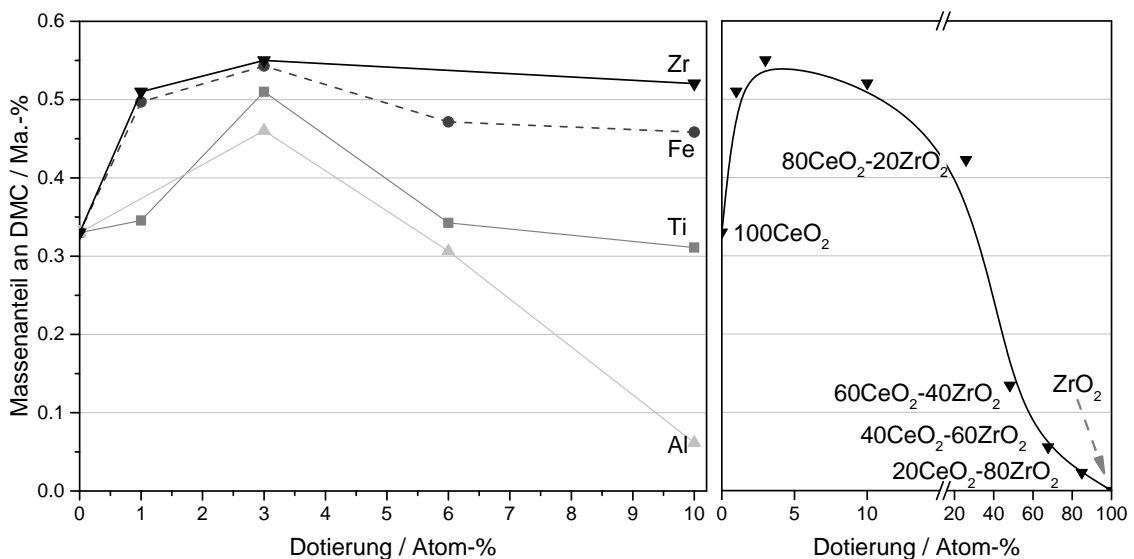


Abbildung 46: Einfluss der Dotierung von OG-CeO₂ mit Zr, Fe, Ti oder Al zwischen 0 und 10 Atomprozent (links) und für Zr von 0 bis 100 Atomprozent (rechts) auf die Aktivität der Katalysatoren. Testbedingungen: 50 mg Katalysator, 10 mL Methanol, 140 °C, 65 bar (bei Reaktionstemperatur), 1 h, 600 rpm.

Am Beispiel des Zirkonoxids lässt sich der Einfluss der Dotierung im Detail durch Betrachtung der Kristallinität und der spezifischen Oberfläche sowie den in Kapitel 35 vorgestellten DRIFTS-Untersuchungen diskutieren. Während die Aktivität im Bereich geringer Dotierungen mit der BET-Oberfläche der Proben korreliert, ist die Aktivitätsabnahme für Katalysatoren mit Zirkonoxidanteilen größer 40 Prozent nicht mehr mit dem Verlust an spezifischer Oberfläche zu erklären. Vergleicht man jedoch die Intensitäten in den DRIFT-Spektren der CO₂-Adsorption mit der beobachteten Aktivität der Katalysatoren, so kann eine direkte Abhängigkeit der Aktivität gefunden werden. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 47 verdeutlicht. Dies bedeutet, dass die Dotierung einen Einfluss auf die zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze für CO₂ hat und diese wiederum relevant für die Aktivität der

Katalysatoren sind. Diese Feststellung ist äquivalent den Ergebnissen von CO_2 -TPD-Aciditätsuntersuchungen anderer Autoren.^[66-67]

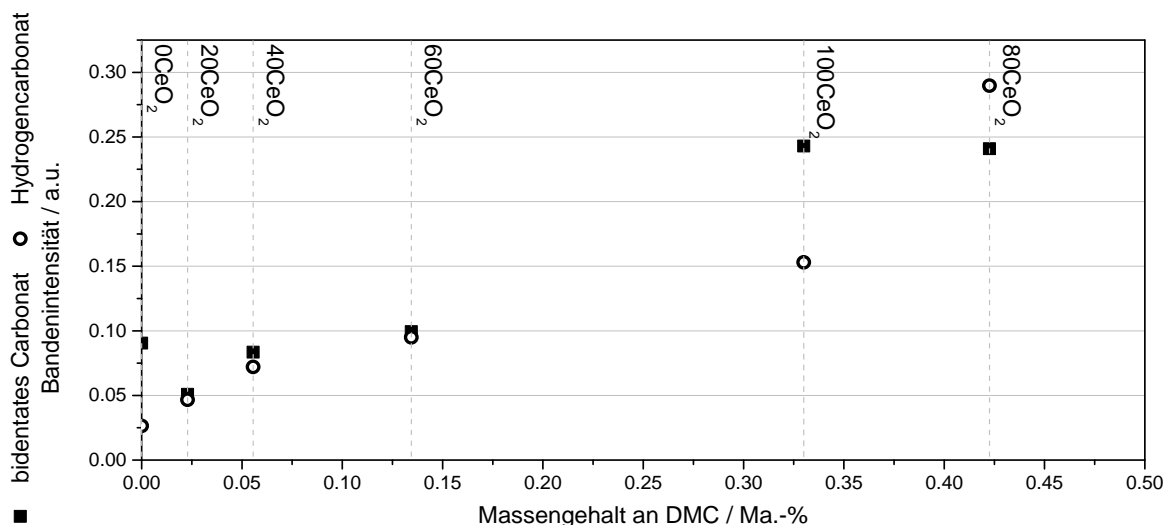


Abbildung 47: Zusammenhang der Aktivität und der Adsorbatkonzentration von bidentatem Carbonat und Hydrogencarbonat bei einer Dotierung von OG- CeO_2 mit Massenanteilen an ZrO_2 von 0 bis 100 Ma.-%. Testbedingungen: 50 mg Katalysator, 10 mL Methanol, 140 °C, 65 bar (bei Reaktionstemperatur), 1 h, 600 rpm.

Wie bereits anhand der in Abbildung 45 vorgestellten Ergebnisse diskutiert, scheint die Konzentration von bidentatem Formiat respektive der Grad der Reduzierbarkeit der Katalysatoren für deren Aktivität von Bedeutung zu sein. In den DRIFTS-Experimenten an OG-Cer-Zirkon-Mischoxiden (siehe Abschnitt 5.2.2.2 ab Seite 39) konnte zudem gezeigt werden, dass die Dotierung einen wesentlichen Einfluss hierauf hat. Für den Katalysator OG- 80CeO_2 - 20ZrO_2 wurde hierbei ein Maximum der Formiatbildung und somit der Reduzierbarkeit der Katalysatoroberfläche gefunden. Die in Abbildung 48 gezeigte Auftragung der Bandenintensitäten für mono- und bidentates Formiat gegen die Katalysatoraktivität bestätigt die Korrelation der Katalysatoraktivität mit den Bandenintensitäten der Formiate. Eine Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von der Dotierung konnte also auch in diesem Fall mit der Reduzierbarkeit der Katalysatoren in Verbindung gebracht werden.

Wird anstelle der Oxalat-Gel-Methode die HSA-Methode zur Katalysatorsynthese angewandt, so konnte mit drei Prozent an Aluminium oder Eisen als Dotierungselemente keine Steigerung der Aktivität gegenüber dem undotierten HSA- CeO_2 beobachtet werden. Dies ist vermutlich auf einen schlechten Einbau der Dotierungselemente in das Kristallgitter des Ceroxids bei der Fällung zurückzuführen. Gelingt es bei der Katalysatorpräparation nicht, das Eisen oder Aluminium im Kristallgitter von CeO_2 einzubauen, tragen diese nicht zur katalytischen Aktivität bei, da Aluminiumoxid und Eisenoxid in der Carboxylierung von Methanol selbst inaktiv sind.^[62]

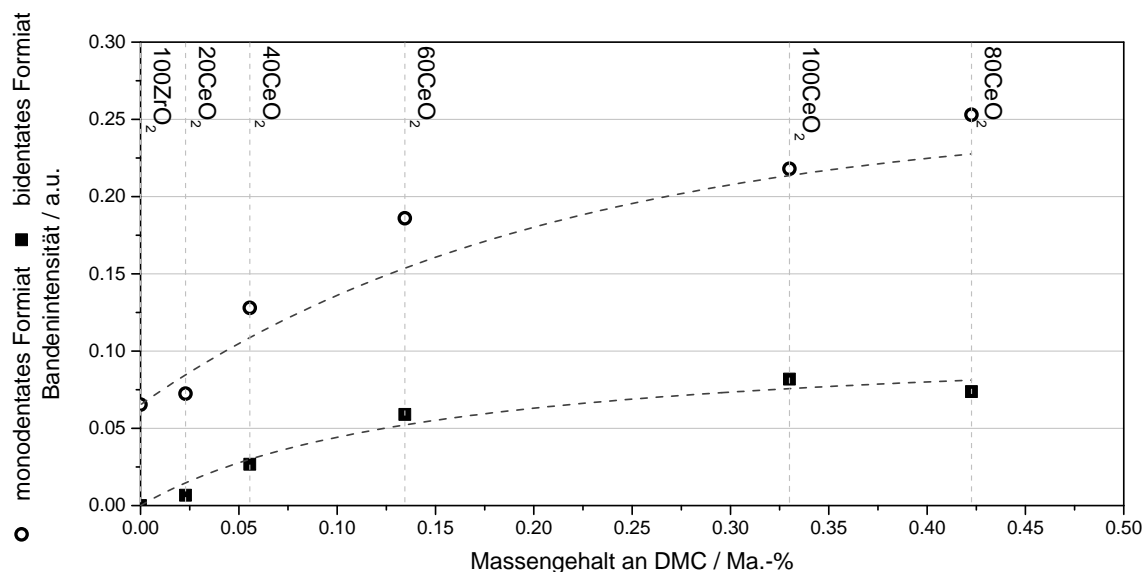


Abbildung 48: Zusammenhang der Aktivität und der Adsorbatkonzentration von mono und bidentatem Formiat bei einer Dotierung von OG-CeO₂ mit Massenanteilen an ZrO₂ von 0 bis 100 Ma.-%. Testbedingungen: 50 mg Katalysator, 10 mL Methanol, 140 °C, 65 bar (bei Reaktionstemperatur), 1 h, 600 rpm.

5.3.1.3 Katalysatorstabilität

Neben der Aktivität der Katalysatoren ist auch deren Stabilität von Bedeutung. Um diese zu untersuchen, wurden mit OG-CeO₂ Recyclingversuche durchgeführt. Der in einem Versuch bei 150 °C eingesetzte Katalysator wurde hierfür nach einstündiger Reaktionszeit vom Reaktionsgemisch durch Zentrifugation abgetrennt, getrocknet und ohne Vorbehandlung unter identischen Bedingungen erneut getestet. Wie in Abbildung 49 gezeigt, ist die Aktivität des Katalysators bis zum dritten Wiederholungsversuch unverändert. Als Ursache für den Rückgang der Aktivität im fünften und sechsten Versuch ist eine unvollständige Rückgewinnung der jeweils eingesetzten 50 mg an Katalysator nach dem jeweiligen Vorgängerversuchen wahrscheinlich. Dass Ceroxidkatalysatoren über mehrere Versuche ihrer Aktivität nicht verlieren, haben bereits Aresta et al. zeigen können.^[45] Dotierungen wie Aluminiumoxid haben einen weiteren stabilisierenden Einfluss.^[44-45]

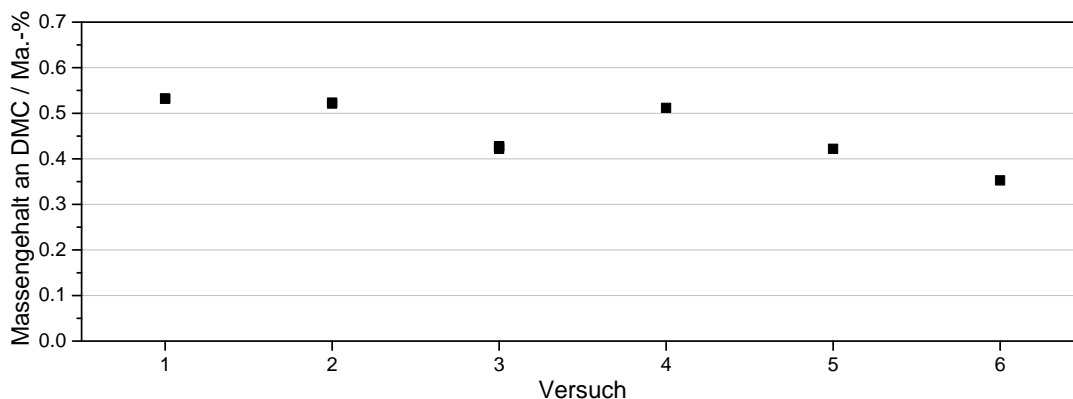


Abbildung 49: Versuchsreihe zur Katalysatorstabilität mit OG-CeO₂. Testbedingungen: 50 mg Katalysator; 10 mL Methanol; 150 °C; 65 bar (bei Reaktionstemperatur); 1 h; 600 rpm.

Um eine Desaktivierung mit Sicherheit ausschließen zu können, wurde die Katalysatorstabilität erneut im Rahmen von kontinuierlich durchgeführten Gasphasenversuchen untersucht. Die Ergebnisse hierzu sind in Kapitel 5.3.2 zu finden. Dort kann die Stabilität von OG-CeO₂ über einen Zeitraum von über 160 Stunden anhand unveränderter DMC-Ausbeuten und durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen (siehe Abbildung 16 auf Seite 34) belegt werden.

5.3.1.4 Konzepte zur Entfernung von Wasser

Mit den verwendeten Katalysatoren werden im Batchversuch bereits nach einer Stunde Reaktionszeit durch Gleichgewichtseinstellung die thermodynamisch maximal möglichen Ausbeuten an DMC erreicht. Eine Möglichkeit, die erreichbaren Ausbeuten durch Verschieben der Gleichgewichtslage weiter zu steigern, besteht in der Erhöhung des Reaktionsdruckes. Jedoch ist dies nach Hou et al.^[96] bis zum Erreichen des kritischen Druckes möglich, da darüber hinaus mit einer Abnahme der Ausbeuten zu rechnen ist. Das chemische Gleichgewicht durch Absenkung der Reaktionstemperatur zu verschieben ist ebenfalls nicht praktikabel, da hiermit deutlich längere Reaktionszeiten verbunden sind.

Ein aussichtsreicher Ansatz bietet jedoch die Entfernung von Wasser aus dem Gleichgewicht. Wie in Abbildung 50 gezeigt, haben selbst kleine Mengen an Wasser einen großen Einfluss auf die Ausbeute an DMC. Daher werden in der Literatur häufig chemische oder physikalische Mittel eingesetzt, um Wasser aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen (siehe auch Abschnitt 2.2.5). Im Rahmen dieser Arbeit wurden 2,2-Dimethoxypropan und Trimethoxymethan als nicht regenerative Dehydratisierungsreagenzien und Molekularsieb sowohl unter Reaktionsbedingungen als auch in einem externen Kreislauf eingesetzt.

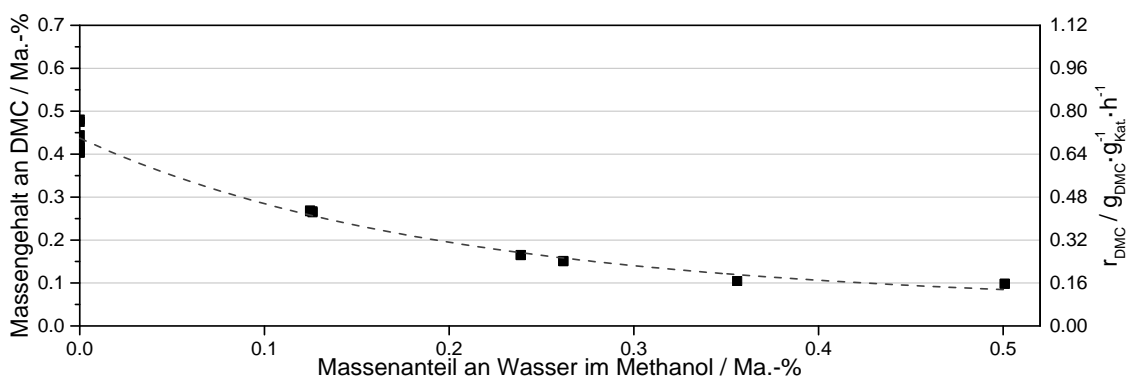


Abbildung 50: Einfluss des Wasseranteils im verwendeten Methanol auf die Ausbeute an DMC. Testbedingungen: 50 mg Katalysator, 10 mL Methanol, 150 °C, 65 bar (bei Reaktionstemperatur), 1 h, 600 rpm.

5.3.1.4.1 Chemische Trocknungsmittel

Unter identischen Bedingungen wie in Versuchen ohne Zusatz von wasserentziehenden Mitteln wurden bis zu 9,5 mMol Trimethoxymethan (Abbildung 51) und bis zu 2,5 mMol 2,2-Dimethoxymethan (Abbildung 52) dem Reaktionsgemisch vor Versuchsstart hinzugegeben.

Mit Trimethoxymethan werden dabei bis zu zwei Äquivalente Wasser aus dem Reaktionsgemisch unter Bildung von drei Äquivalenten Methanol gebildet. Daher ist zunächst gegenüber 2,2-Dimethoxypropan (DMP), welches nur ein Äquivalent an Wasser umsetzen kann, bei gleicher Stoffmenge an zugesetztem Dehydratisierungsreagenz eine höhere Ausbeute an DMC zu erwarten. Wie jedoch der Vergleich der beiden Abbildungen 51 und 52 zeigt, ist 2,2-Dimethoxypropan deutlich effektiver, vor allem wenn man bedenkt, dass maximal 3,3 Prozent der Masse des verwendeten Methanols an 2,2-Dimethoxypropan eingesetzt werden mussten, wohingegen 12,5 Prozent der Masse des verwendeten Methanols an Trimethoxypropan verwendet wurden. In der Literatur findet sich zur Verwendung von 2,2-Dimethoxypropan in Kombination mit heterogenen Katalysatoren lediglich eine Arbeit von Tomishige et al.^[65] Von ihnen werden allerdings bei 110 °C und 60 bar mit 25CeO₂-75ZrO₂ spezifische DMC-Bildungsraten von maximal 0,06 g_{DMC}·g_{Kat.}⁻¹·h⁻¹ erreicht.

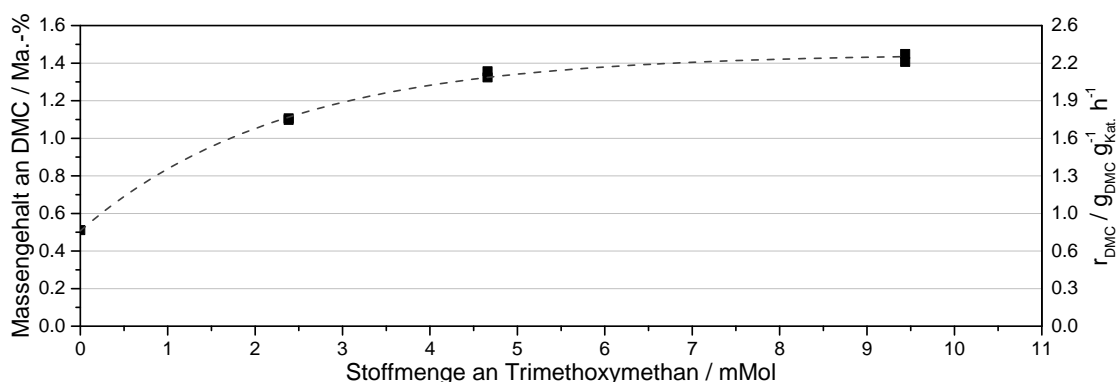


Abbildung 51: Verwendung von Trimethoxymethan auf die Ausbeute an DMC. Testbedingungen: 50 mg OG-CeO₂; 10 mL Methanol; 150 °C; 65 bar (bei Reaktionstemperatur); 1 h; 600 rpm.

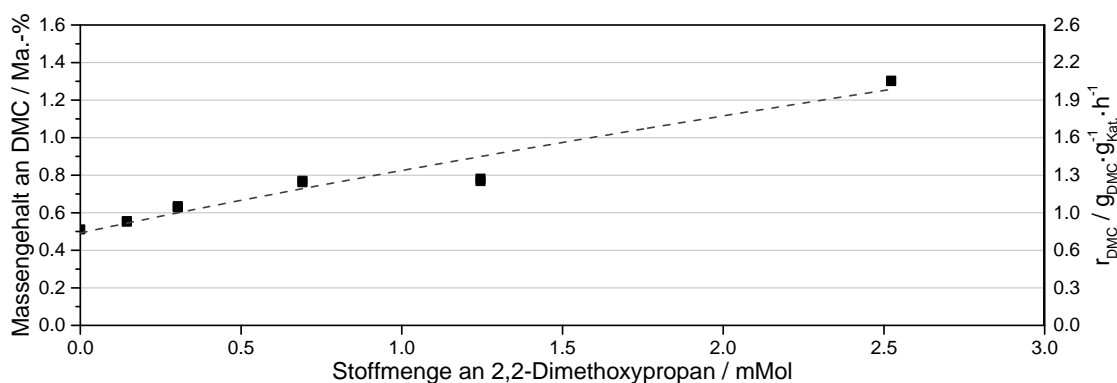


Abbildung 52: Verwendung von Dimethoxypropan auf die Ausbeute an DMC. Testbedingungen: 50 mg OG-CeO₂; 10 mL Methanol; 150 °C; 65 bar (bei Reaktionstemperatur); 1 h; 600 rpm.

Durch die Wahl eines aktiveren Katalysators, einer höheren Reaktionstemperatur (170 °C) und eine Erhöhung der Katalysatormasse konnte die Ausbeute weiter gesteigert werden. Bereits nach einer Stunde Reaktionszeit wurde ein DMC-Gehalt an DMC von 2,1 Ma.-% im Reaktionsgemisch erreicht. Hierfür ergibt sich die höchste experimentell beobachtete spezifische DMC-Bildungsrate in dieser Arbeit von 4,5 g_{DMC}·g_{Kat.}⁻¹·h⁻¹. Nach einer Reaktionszeit

von 6 Stunden wird schließlich ein Gehalt an DMC von 3,6 Ma.-% (37 % Umsatz bezogen auf DMP) erreicht. Allerdings nimmt hierbei die spezifische Bildungsrate für DMC mit steigender DMC-Ausbeute deutlich ab. Die Gründe hierfür liegen entweder in einer Desaktivierung des Katalysators oder aber in der zunehmenden Bedeutung der Rückreaktion von DMC mit Wasser zu den Edukten. Da der ebenfalls Ceroxid-basierte Katalysator in den Versuchen von Tomishige et al.^[65] bis zu 140 Stunden aktiv war und für unterschiedliche Mengen an DMP sich stationäre Ausbeuten bezogen auf DMP von kleiner 40 % ergaben, ist die Rückreaktion von DMC als Konkurrenzreaktion zur Wasserentfernung mittels DMP der wahrscheinlichste Grund für den Rückgang der spezifischen Bildungsrate.

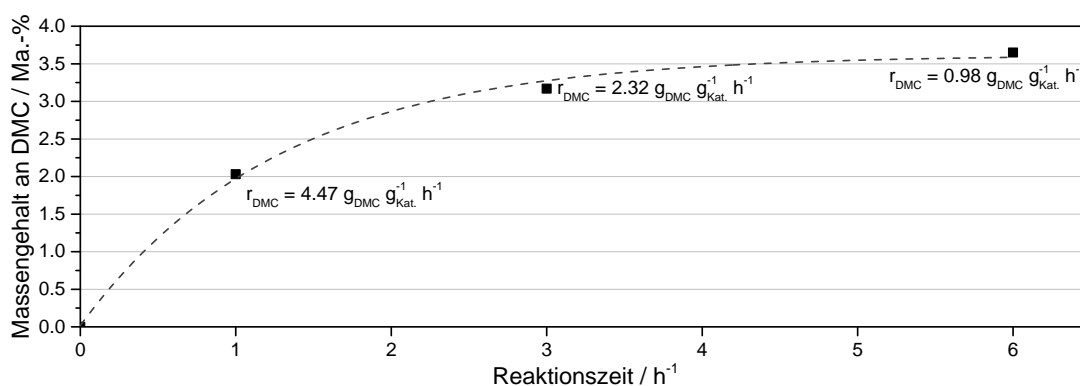


Abbildung 53: Effektivität von 2,2-Dimethoxypropan als Trocknungsmittel. Reaktionsbedingungen: 100 mg OG-3Al-CeO₂ (KAB210); 10 mL Methanol; 1 g 2,2-Dimethoxypropan; 170 °C; 65 bar (bei Reaktionstemperatur); 600 rpm.

5.3.1.4.2 Physikalische Trocknungsmittel

Zur Entfernung des Wassers unter Zuhilfenahme von regenerierbaren Dehydratisierungsmitteln kann Molekularsieb in den Reaktor eingebracht und unter Reaktionsbedingungen Wasser entfernt werden. Alternativ kann das Molekularsieb in einen externen Kreislauf vorgelegt werden, wobei zur Steigerung der Trocknungskapazität des Molekularsieves und zum Betrieb der Kreislaufpumpe das Reaktionsgemisch in einem Wärmetauscher gekühlt werden muss. Beide Varianten wurden im Rahmen dieser Arbeit getestet.

Zur Entfernung des Wassers unter Reaktionsbedingungen wurde ein abnehmbarer Korb (siehe Abbildung 10, Seite 26) mit einem Fassungsvermögen von ca. 4 g trockenem Molekularsieb angefertigt. Für die Entfernung des Wassers unter Reaktionsbedingungen wurde Molekularsieb 3 Å im Vakuum bei 300 °C bis zum Erreichen eines Restdrucks von ca. 3 Pa getrocknet und der mit Molekularsieb gefüllte Korb zusammen mit 100 mg an Katalysator (KAB210; OG-3Al-CeO₂) und Methanol im Reaktor vorgelegt und bei 150 °C bzw. 160 °C bei 65 Bar Reaktionsdruck getestet (siehe Tabelle 10). Die nahezu identischen Umsätze bei Eintrag 1 und 2 der Tabelle verdeutlichen die limitierte Aufnahmefähigkeit des Molekularsieves für Wasser bei steigender Temperatur. Aufgrund der Kinetik ist mit der Erhöhung der Reaktionstemperatur von 150 °C auf 160 °C eine Steigerung der DMC-Ausbeute zu erwarten. Jedoch

wird bei zu hohen Reaktionstemperaturen kaum noch Wasser vom Molekularsieb aufgenommen bzw. wird wieder freigesetzt, was dazu führt, dass es gegenüber der niedrigeren Temperatur von 150 °C kaum zu Umsatzsteigerung kommt. Auch eine Erhöhung der Reaktionszeit von vier (Eintrag 1) auf acht Stunden (Eintrag 4) führt bei gleichbleibender Reaktionstemperaturen von 150 °C nur zu einer geringen Steigerung der DMC-Ausbeute von 2,05 Ma.-% auf 2,25 Ma.-%. Wird jedoch die Menge an Methanol von 10 mL auf 5 mL verringert (Eintrag 3), so kann bei gleicher Reaktionszeit von vier Stunden die DMC-Ausbeute mit 3,42 Ma.-% deutlich gesteigert werden. Grund ist die, in Relation zur Menge an Methanol, größere Menge an Trocknungsmittel, dessen Kapazität für die Aufnahme von Wasser nach vier Stunden bereits nahezu erschöpft ist. Grund für die niedrigeren spezifischen DMC-Bildungsraten in den Versuchen mit Molekularsiebtrocknung ist die im Vergleich zu Versuchen mit DMP weniger effektive Entfernung des Wassers durch das Molekularsieb.

Tabelle 10: Effektivität von Molekularsieb 3 Å als Trocknungsmittel. Reaktionsbedingungen: 100 mg OG-3Al-CeO₂ (KAB210); 10 mL Methanol; ca. 4 g Molekularsieb 3 Å; 150 °C; 65 bar (bei Reaktionstemperatur); 600 rpm.

Eintrag	Reaktionszeit h	Vol. MeOH mL	DMC-Ausbeute Ma.-% _{DMC}	spezifische Rate $\text{g}_{\text{DMC}} \cdot \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
1	4	10	2,05	0,64
2	4 (160 °C)	10	2,18	0,68
3	4	5	3,42	0,53
4	8	10	2,25	0,25

Durch Einbringung des Molekularsiebes in einen externen Kreislauf kann Wasser wesentlich effektiver entfernt werden, als es unter Reaktionsbedingungen möglich wäre. Um die Eignung von Molekularsieb in einer solchen Betriebsweise zu testen, wurden 100 mL Methanol (H₂O < 0,02 Ma.-%) mit 1 g OG-Ceroxid bei 45 bar und 140 °C in einem 200-mL-Batchautoklaven getestet (siehe Abschnitt 4.4.2). Wasser wurde dabei in einem externen Kreislauf über wechselweise zugeschaltbare Molekularsieb-gefüllte 75-mL-Kartuschen entfernt und die Konzentration an DMC mittels einer integrierten ATR-Sonde zeitaufgelöst erfasst. Die DMC-Ausbeuten in Abhängigkeit der Zeit sind in Abbildung 54 aufgetragen. Deutlich ist zu erkennen, dass die DMC-Konzentration nahezu linear mit der Reaktionszeit steigt. Die spezifische Rate beträgt dabei 0,3 $\text{g}_{\text{DMC}} \cdot \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Setzt man eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck^[86] voraus, so lässt sich die spezifische Rate dieses Versuches auf die zu erwartende spezifische Rate bei 65 bar mit dem Faktor 65/35 zu 0,43 $\text{g}_{\text{DMC}} \cdot \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ umrechnen, um sie mit den in Abbildung 37 dargestellten Ergebnissen des Batchversuchs zu vergleichen. Dass der erhaltene Wert nicht exakt der im Batchversuch beobachteten spezifischen Rate von 0,5 $\text{g}_{\text{DMC}} \cdot \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (siehe Abbildung 37; OG-100CeO₂; 140 °C) entspricht, lässt sich auf den Rückgang der Bandenintensität für Methanol bei der Zugabe von CO₂ (bei 5,5 h und 7 h) und damit verbundene Verdünnungseffekte zurück-

führen. Daher lässt sich davon ausgehen, dass durch die Entfernung des Wassers im externen Kreislauf der limitierende Einfluss der Rückreaktion beseitigt werden konnte. Weitere Versuche sind an dieser Stelle nicht durchgeführt worden. Die einzige Literaturstelle zur Entfernung des Wassers in einem externen Kreislauf wurde von Choi et al.^[34] verfasst. Sie verwendeten $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ bei 300 bar und 180 °C und erreichten spezifische Raten von maximal $0,03 \text{ g}_{\text{DMC}} \cdot \text{mMol}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ bzw. $0,10 \text{ g}_{\text{DMC}} \cdot \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, womit die von Choi et al. erhaltenen spezifischen DMC-Bildungsraten trotz des höheren Drucks und der höheren Temperatur deutlich unter den spezifischen Raten dieser Arbeit liegen.

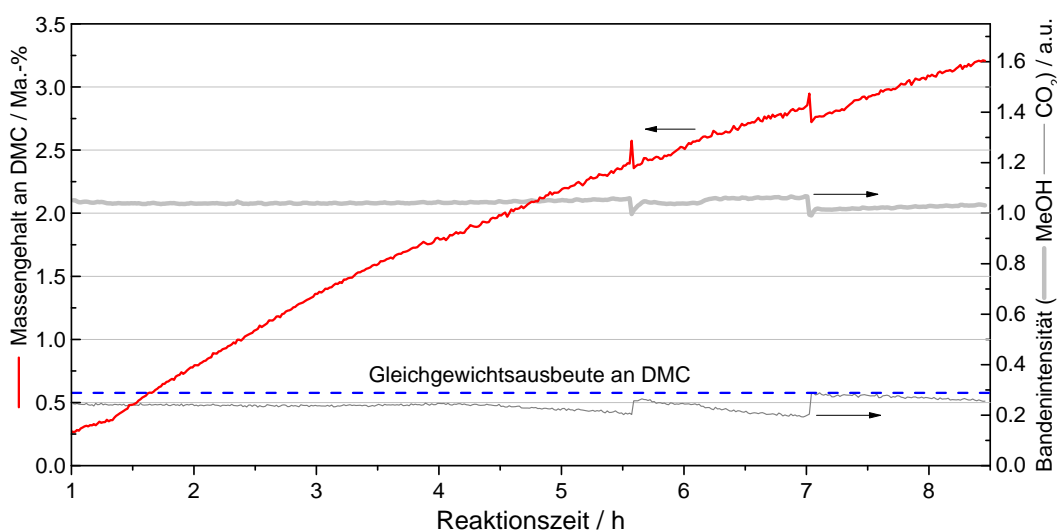


Abbildung 54: Versuch zur Entfernung von Wasser mittels Molekularsieb 3 Å in einem externen Kreislauf. Reaktionsbedingungen: 200-mL-Batchreaktor mit ATR-Sonde; 1,0 g OG-CeO₂; 100 mL Methanol; 75 mL Molekularsieb 3 Å; 140 °C; 45 bar (bei Reaktionstemperatur).

5.3.2 Versuche im kontinuierlich betriebenen Gasphasenreaktor

Neben den Versuchen in flüssiger Phase wurde ebenfalls die Carboxylierung von Methanol in der Gasphase untersucht. Hierfür wurden in einem Rohrreaktor in kontinuierlicher Betriebsweise mit 1,00 g OG-CeO₂ die Einflüsse des Drucks im Bereich von 9 bar bis 27 bar, zwischen 90 °C und 190 °C und mit einer Feed-Zusammensetzung mit Stoffmengenverhältnissen von Methanol zu CO₂ von 3:1, 1:1, 1:2 und 1:3 untersucht. Die Strömungsgeschwindigkeit unter Reaktionsbedingungen wurde dabei stets mit $18 \text{ mL} \cdot \text{Min.}^{-1}$ konstant gehalten (zu Aufbau und Durchführung siehe auch Abschnitt 4.4.3, Seite 27).

In Abbildung 55 ist der Einfluss der Temperatur auf die Ausbeute an DMC gezeigt. Analog zu der beobachteten Abhängigkeit für die DMC-Ausbeute in der Flüssigphase (siehe Abbildung 37 auf Seite 53) wird mit steigender Temperatur aufgrund des Arrhenius-Gesetzes zunächst eine steigende spezifische DMC-Bildungsrate beobachtet. Die Ausbeute an DMC erreicht schließlich einen Maximalwert ($0,25 \text{ Ma.-%}$ in der kondensierten Phase bei ca. 130 °C) und fällt mit weiter steigender Temperatur aufgrund der Thermodynamik wieder ab. Im

Gegensatz zu Versuchen in flüssiger Phase kann nun die Zusammensetzung der Komponenten im Gleichgewicht anhand von thermodynamischen Daten berechnet werden. Die hierfür nötigen Größen $\Delta_f H_i^\ominus$ und $\Delta_f G_i^\ominus$ der Edukte Methanol und CO_2 sowie der Produkte DMC und Wasser sind in Tabelle 2 angegeben (Kapitel 2.2.4 auf Seite 11). Zunächst wird aus der freien Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r G^\ominus$ die Gleichgewichtskonstante nach Gleichung 15 bei 25 °C berechnet und mittels Gleichung 18 über die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r H^\ominus$ die Gleichgewichtskonstante bei der zu betrachtenden Reaktionstemperatur ermittelt. Die Definition der Gleichgewichtskonstanten über die Partialdrücke der Komponenten im Gleichgewicht (Gleichung 27) stellt schließlich den Bezug zur Zusammensetzung des Reaktionsgemisches im Gleichgewicht her. Zusammengefasst ergeben sich die in Gleichung 41 und 42 angegebene Abhängigkeiten.

$$K_{p,(T2)} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\ominus_T}{RT} - \frac{\Delta_r H^\ominus_T}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{298\text{K}}\right)\right)$$

Gleichung 41

$$K_{p,(T2)} = \frac{n_{\text{DMC,GGW}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O,GGW}} \cdot n_{\text{ges.,GGW}}}{n_{\text{MeOH,GGW}}^2 \cdot n_{\text{CO}_2,GGW}} \cdot \frac{p^\ominus}{p} = \frac{(n_{\text{DMC},0} + \xi) \cdot (n_{\text{H}_2\text{O},0} + \xi) \cdot (n_{\text{ges.,GGW}} - \xi)}{(n_{\text{MeOH},0} - 2 \cdot \xi)^2 \cdot (n_{\text{CO}_2,0} - \xi)} \cdot \frac{p^\ominus}{p}$$

Gleichung 42

($K_{p,(T2)}$) = Gleichgewichtskonstante bei Reaktionstemperatur; p^\ominus = Standarddruck; p = Gesamtdruck; p_i = Partialdruck; $n_{i,GGW}$, n_i = Stoffmenge der Komponente i im Gleichgewicht; $\Delta_f G^\ominus$ = freie Standardreaktionsenthalpie; $\Delta_r H^\ominus$ = Standardreaktionsenthalpie; ξ = Reaktionslaufzahl)

Die interessierende Größe ist die Menge ξ an gebildetem Dimethylcarbonat. Um diese zu bestimmen, wird zunächst Gleichung 41 algebraisch gelöst, der Wert für $K_{(T2)}$ in Gleichung 42 übertragen und der Wert von ξ über den Excel-Solver ermittelt. Die in Massengehalte umgerechneten Ergebnisse für ξ (umgerechnet in Ma.-% an DMC) sind in den Diagrammen dieses Kapitels in Abhängigkeit der betrachteten Versuchsbedingungen als Kurven zusammen mit den Versuchsdaten dargestellt. Sehr sensibel ist die Lage der berechneten Gleichgewichtskurven dabei vom Wert der freien Standardbildungsenthalpie $\Delta_f G^\ominus$. Aufgrund von großen Abweichungen zwischen den Literaturwerten für die freie Standardbildungsenthalpie $\Delta_f G^\ominus_{\text{DMC}, 25^\circ\text{C}}$ sind die Lagen der Gleichgewichtskurven mit großen Unsicherheiten behaftet. Inwiefern sich dies auf die berechneten Kurven auswirkt, ist anhand der dünn dargestellten Linien (—) in den Diagrammen verdeutlicht. Diese wurde unter Berücksichtigung der Feuchtigkeit des verwendeten Methanols (0,024 Ma.-%) mit dem in AspenPlus® hinterlegten Wert $\Delta_f G^\ominus_{\text{DMC}, 25^\circ\text{C}} = -452,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [98] berechnet. Wie in Abbildung 55 zu erkennen, ist damit eine Beschreibung der Gleichgewichtslage nicht möglich. Verwendet man jedoch einen Wert für $\Delta_f G^\ominus_{\text{DMC}, 25^\circ\text{C}}$ von $-456,15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, welcher mit 0,8 % Abweichung noch innerhalb der Fehlergrenze (5 %) des Wertes aus AspenPlus® liegt, so lassen sich die experimentellen Daten

durch die theoretische Gleichgewichtslage beschreiben. Ein weiterer Literaturwert für $\Delta_f G_{\text{DMC}, 25^\circ\text{C}}^\ominus$ von Bustamante et al.^[87] von $-452,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ist ebenfalls nicht geeignet, die experimentellen Daten zu beschreiben, liegt jedoch mit etwa 3 % Abweichung immer noch in der Fehlergrenze des Wertes aus AspenPlus®. Wie wichtig es ist, den Wassergehalt des Methanols zu berücksichtigen, zeigt sich anhand der gestrichelten Linie in den Diagrammen. Ohne dessen Berücksichtigung werden für die Lagen des Gleichgewichts um etwa 0,05 Ma.-% höhere Massengehalte an DMC berechnet.

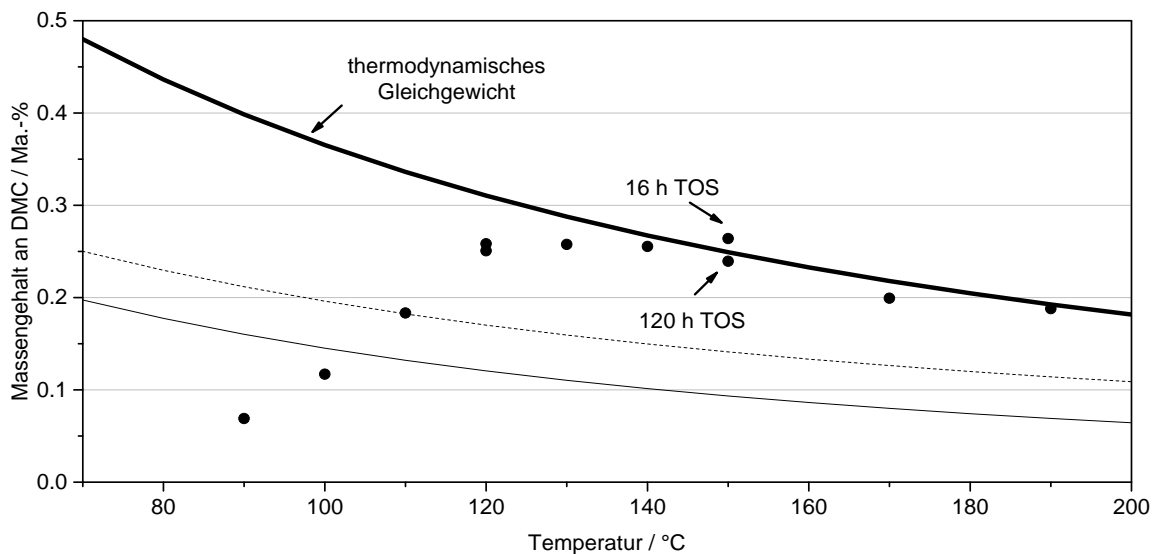


Abbildung 55: Einfluss der Temperatur in der Gasphase. Reaktionsbedingungen: 1,00 g OG-CeO₂; p = 18 bar; Gesamtvolumenstrom bei Reaktionsbedingungen 18 mL·Min.⁻¹; n(MeOH): n(CO₂) = 1:1.

Berechnete Gleichgewichtslagen:

- $\Delta_f G_{298\text{K}}^\ominus(\text{DMC}) = -456,15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $w(\text{H}_2\text{O}) = 0,024 \text{ Ma.-%}$
- $\Delta_f G_{298\text{K}}^\ominus(\text{DMC}) = -452,40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $w(\text{H}_2\text{O}) = 0,024 \text{ Ma.-%}$
- $\Delta_f G_{298\text{K}}^\ominus(\text{DMC}) = -452,40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $w(\text{H}_2\text{O}) = 0,000 \text{ Ma.-%}$

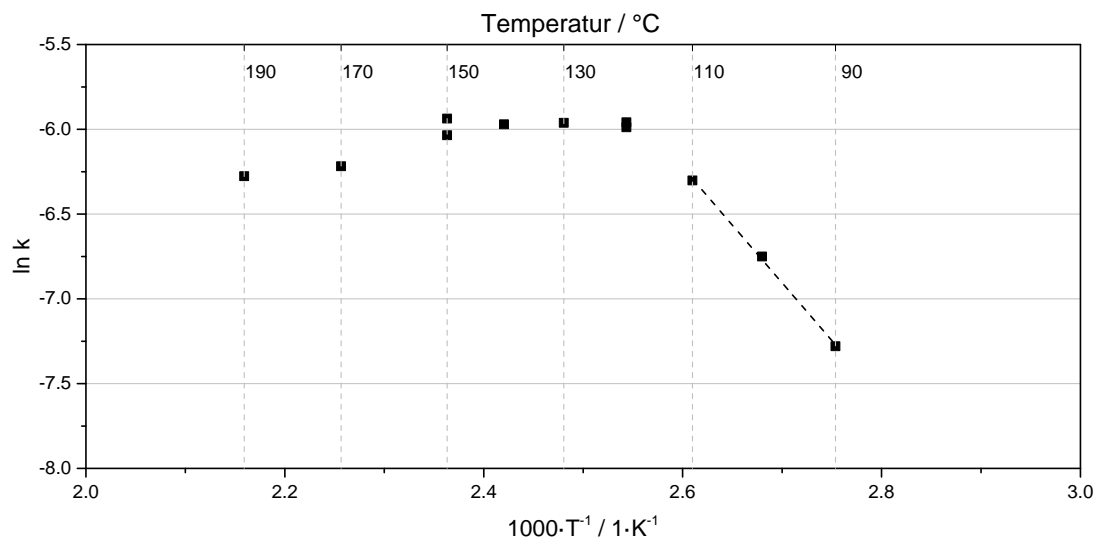


Abbildung 56: Einfluss der Temperatur in der Gasphase. Reaktionsbedingungen: 1,00 g OG-CeO₂; p = 18 bar; Gesamtvolumenstrom bei Reaktionsbedingungen 18 mL·Min.⁻¹; n(MeOH): n(CO₂) = 1:1.

Neben der Betrachtung des thermodynamischen Gleichgewichts ist anhand der DMC-Ausbeuten bei einer Versuchstemperatur von 150 °C in Abbildung 55 eine Überprüfung der Katalysatorstabilität möglich. Zwischen den Versuchstagen wurde der Katalysator im Reaktor belassen und erneut im nächsten Versuch eingesetzt. Die Ausbeute an DMC der Probe nach 160 Stunden Time-on-Stream ist im Rahmen der Messungenauigkeit gegenüber dem Wert der Probe nach 16 Stunden unverändert. Ein Vergleich der Kristallitgrößen (ca. 15 nm) von Proben des Katalysators vor und nach Ende der Versuchsreihe (TOS > 160 h) bestätigt die Stabilität des Katalysators (siehe Abbildung 16 auf Seite 34).

Wie bereits für die flüssige Phase in Abschnitt 5.3.1.1.4 auf Seite 51 beschrieben, lässt sich durch Auftragung der logarithmierten DMC-Bildungsraten gegen T^{-1} anhand der Daten im kinetisch kontrollierten Regime die Aktivierungsenergie bestimmen. Wiederum muss hierbei die Annahme gemacht werden, dass die Rückreaktion bei kleinen Umsätzen von untergeordneter Rolle ist und daher vernachlässigt werden kann. Diese Annahme ist nur im linearen Bereich der Auftragung (Abbildung 56) bei niedriger Reaktionstemperatur gültig. Auf Basis dieser Werte lässt sich eine Aktivierungsenergie von $56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmen. Dieser Wert entspricht unter Einbeziehung der angegebenen Fehlergrenzen dem bereits in Kapitel 5.3.1.1.4 diskutierten Literaturwert von Eta et al.^[98] mit $62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 6,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Möglicherweise lässt sich der geringere Wert für die Aktivierungsenergie in dieser Arbeit auf die höhere Oberflächenkonzentration an Adsorbaten auf dem Katalysator in den von Eta et al.^[98] durchgeführten Flüssigphasenexperimenten zurückführen. Beispielsweise ist die Bewegungsfreiheit von Molekülen auf der Katalysatoroberfläche bei einem höheren Bedeckungsgrad stärker eingeschränkt, woraus höhere Aktivierungsenergien resultieren.^[163]

Wie in Abbildung 57 und Abbildung 58 gezeigt wird, besteht sowohl für den Druck als auch für den Anteil an CO_2 ein nahezu linearer Zusammenhang mit dem erreichten Massengehalt an DMC. Die Abhängigkeiten lassen sich hierbei Anhand der Thermodynamik diskutieren, da entsprechend Abbildung 55 unter der gewählten Reaktionstemperatur von 150 °C Gleichgewichtsausbeuten an DMC erreicht werden können. Qualitativ folgen die beobachteten Abhängigkeiten dem Prinzip von Le Chatelier. Mit der bereits vorgestellten Methode zur Berechnung des Gleichgewichtskurven durch Anwendung von Gleichung 41 und 42 (siehe oben) können die experimentellen Daten anhand von thermodynamischen Größen aus Tabelle 2 (Abschnitt 2.2.4; Seite 11) beschrieben werden. Wiederum sind der Wassergehalt des Methanols und der Wert der freien Standardbildungsenthalpie von gasförmigem DMC von großer Bedeutung. Entsprechende Einflüsse sind in den Diagrammen anhand der gestrichelten und der dünnen Gleichgewichtskurve dargestellt. Erwähnenswert ist, dass zur Beschreibung der experimentellen Daten jeweils der gleiche Wert für die freie Standardbildungsenthalpie von gasförmigem DMC ($\Delta_f G_{\text{DMC}, 25^\circ\text{C}}^\ominus$ von $-456,15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) verwendet wurde, welcher bereits

zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit verwendet wurde. Die gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den simulierten Gleichgewichtskurven belegt die Gültigkeit der getroffenen Annahme, dass sich das Reaktionsgemisch unter den Reaktionsbedingungen näherungsweise über das ideale Gasgesetz beschreiben lässt.

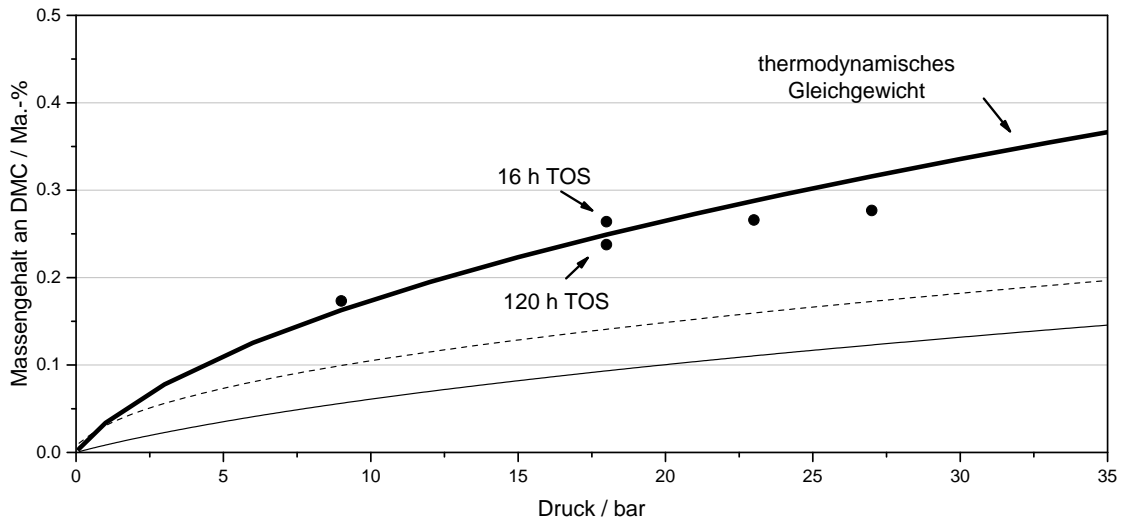


Abbildung 57: Einfluss des Drucks in der Gasphase. Reaktionsbedingungen: 1,00 g OG-CeO₂; T = 150 °C; Gesamtvolumenstrom bei Reaktionsbedingungen 18 mL·Min.⁻¹; n(MeOH): n(CO₂) = 1:1.

Berechnete Gleichgewichtslagen:

- $\Delta_f G_{298K}^{\circ}(\text{DMC}) = -456,15 \text{ kJ} \cdot \text{Mol}^{-1}$ und $w(\text{H}_2\text{O}) = 0,024 \text{ Ma.-%}$
- $\Delta_f G_{298K}^{\circ}(\text{DMC}) = -452,40 \text{ kJ} \cdot \text{Mol}^{-1}$ und $w(\text{H}_2\text{O}) = 0,024 \text{ Ma.-%}$
- $\Delta_f G_{298K}^{\circ}(\text{DMC}) = -452,40 \text{ kJ} \cdot \text{Mol}^{-1}$ und $w(\text{H}_2\text{O}) = 0,000 \text{ Ma.-%}$

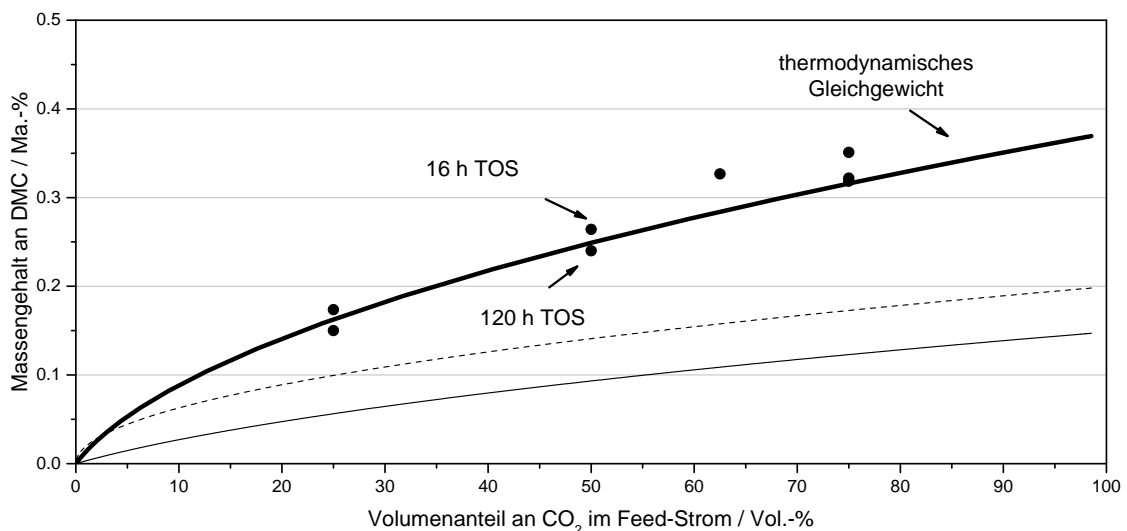


Abbildung 58: Einfluss der Zusammensetzung der Gasphase. Reaktionsbedingungen: 1,00 g Katalysator; T = 150 °C; p = 18 bar; Gesamtvolumenstrom bei Reaktionsbedingungen 18 mL·Min.⁻¹.

Berechnete Gleichgewichtslagen:

- $\Delta_f G_{298K}^{\circ}(\text{DMC}) = -456,15 \text{ kJ} \cdot \text{Mol}^{-1}$ und $w(\text{H}_2\text{O}) = 0,024 \text{ Ma.-%}$
- $\Delta_f G_{298K}^{\circ}(\text{DMC}) = -452,40 \text{ kJ} \cdot \text{Mol}^{-1}$ und $w(\text{H}_2\text{O}) = 0,024 \text{ Ma.-%}$
- $\Delta_f G_{298K}^{\circ}(\text{DMC}) = -452,40 \text{ kJ} \cdot \text{Mol}^{-1}$ und $w(\text{H}_2\text{O}) = 0,000 \text{ Ma.-%}$

5.3.3 Versuche im kontinuierlich betriebenen Membranreaktor

Aufbauend auf den Versuchen des kontinuierlich betriebenen Gasphasenreaktors wurde zur Überwindung der thermodynamischen Limitierung ein Membranreaktor konzipiert, welcher es erlaubt, unter Reaktionsbedingungen gebildetes Wasser über eine Membran aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Wie in Abschnitt 2.3 in Tabelle 3 (Seite 17) vorgestellt, besitzt Wasser unter den Reaktionskomponenten den kleinsten kinetischen Durchmesser, was dessen selektive Abtrennung theoretisch möglich macht. Die zur Trennung verfügbaren Membranen (siehe Tabelle 5; Seite 30) wurden zunächst auf ihre grundsätzliche Eignung überprüft. Da mit den Al_2O_3 -Membranen der Porosität von $1\ \mu\text{m}$ und $0,05\ \mu\text{m}$ (Membranen 1a und 1b) keine Druckdifferenz ($p_{\text{Retentat}} > p_{\text{Permeat}}$) zwischen der Permeat- und der Retentatseite der Membranen aufgebaut werden konnte, sind diese aufgrund der Durchlässigkeit für CO_2 für die Carboxylierung von Methanol ungeeignet. Aus demselben Grund ist auch die Al_2O_3 -geträgerte Polymermembran der Firma PolyAn nicht geeignet. Die trennaktive Schicht ist bei dieser Membran auf einen Support aufgebracht, welcher durch den anliegenden Differenzdruck im Experiment komprimiert und verformt wurde. Hierbei ist offensichtlich die trennaktive Schicht beschädigt worden, was zur beobachteten Durchlässigkeit geführt hat. Ein Foto der Membran nach deren Ausbau aus dem Reaktor ist in Abbildung 83 auf Seite 124 gezeigt. Deutlich ausgeprägt war die Verformung im Dichtbereich zwischen Permeat- und Retentatseite zu sehen. Mit rein keramischen Membranen hingegen war eine Verformung nicht zu beobachten. Die verbleibende HybSi[®]-Membran der Firma Pervatech (Membran 2) sowie die Zeolith NaA-Membranen der Firma Beroplan (Membran 3) und des Fraunhofer-Instituts für keramische Technologien und Systeme (IKTS) (Membran 4) erwiesen sich als ausreichend gasdicht und wurden unter Reaktionsbedingungen getestet.

Mit der HybSi[®]-Membran (Membran 2) und der Membran der Firma Beroplan (Membran 3) wurde zunächst überprüft, ob sich mit diesen die DMC-Ausbeute im Vergleich zu den zuvor durchgeführten Gasphasenversuchen steigern lässt. Die NaA Zeolith-Membran des IKTS wurde verwendet, um den Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Ausbeuten an DMC zu untersuchen. Ergebnisse hierzu werden in Abschnitt 5.3.3.1 vorgestellt. Im Folgenden sollen zunächst die Ergebnisse zu Membran 2 und 3 vorgestellt werden.

In den Versuchen mit der HybSi[®]-Membran (Membran 2) und der Membran der Firma Beroplan (Membran 3) wurden Reaktionstemperaturen von $130\ ^\circ\text{C}$ und ein reaktionsseitiger Druck von 18 bar eingestellt. Der Edukteingangsstrom wurde entsprechend den bereits in den Gasphasenversuchen verwendeten Bedingungen gewählt ($109,7\ \text{mL}_\text{N}\cdot\text{Min}^{-1}$ für CO_2 und $0,2\ \text{mL}\cdot\text{Min}^{-1}$ an Methanol). Als Differenzdruck zwischen Permeat und Retentatseite wurde 1 Bar gewählt. Während bei der Testung der HybSi[®]-Membran noch der Sweepgasstrom auf der Permeatseite variiert worden ist, wurde dieser bei der Testung der Beroplan-Membran mit

50 mL_N·Min.⁻¹ konstant gehalten. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 11 und 12 zusammengefasst.

Tabelle 11: Reaktionsbedingungen zur Testung der HybSi®-Membranen und der Beroplan-Membran.

Membran	\dot{V}_{CO_2} mL _N ·Min ⁻¹	\dot{V}_{MeOH} mL _N ·Min ⁻¹	$n_{\text{MeOH}}:n_{\text{CO}_2}$ -	P_{Retentat} bar	P_{Permeat} bar	T_{Retentat} °C	T_{Permeat} °C
HybSi® (Membran 2)	109,7	0,2	0,9	18	17	130	140
Na-Zeolithmembran (Membran 3)	109,7	0,2	0,9	18	17	130	135

Tabelle 12: Sweepgasstrom bei der Testung der HybSi®-Membranen und der Beroplan-Membran.

Membran	HybSi®-Membran (Membran 2)					Na-Zeolithmembran (Membran 3)
Versuch	P001	P002	P003	P004	P005	P009-012
$\dot{V}_{\text{Ar}} / \text{mL}_{\text{N}} \cdot \text{Min}^{-1}$	50	50	40	50	1.5	50

Die DMC-Ausbeuten in dem Kondensat der Retentatseite sind in Abbildung 59 gegen die Time-on-Stream (TOS) aufgetragen. Für die HybSi®-Membran (Abbildung 59 links) wird nach einer Anfahrphase von ca. 9 Stunden ein Maximum der DMC-Ausbeute von 0,44 Ma.-% erhalten, welches nach einer TOS von 15 Stunden auf einen konstanten Wert von 0,38 Ma.-% abfällt. Die Zeit zu Beginn der Versuche, in denen eine Erhöhung der DMC-Ausbeute beobachtet wird, stellt eine Art Einlaufphase des Reaktors dar. Gründe für die lange Dauer von über 10 Stunden für diesen Vorgang konnten nicht mit Sicherheit ermittelt werden. Möglicherweise stellt sich zu Beginn der Versuche ein Adsorptionsgleichgewicht ein, welches bedingt durch die großen Masse an verwendetem Katalysator dazu führt, dass gebildetes Dimethylcarbonat zunächst durch Adsorptionsvorgänge zurückgehalten wird und erst mit dem Retentatstrom ausgetragen wird, sobald die Katalysatoroberfläche mit Adsorbaten gesättigt ist. In DRIFTS-Versuchen hat sich gezeigt, dass sich auf den Katalysatoren stets große Mengen an schwach adsorbiertem Wasser befanden, weshalb diese vor den Adsorptionsversuchen zunächst bei 150 °C ausgeheizt wurden. Durch die große Menge an eingesetztem Katalysator kann auch hierbei durch Readsorption des Wassers eine lange Zeit nötig sein, um die anfänglich hohen Beladungen an Wasser auszutragen. Da Wasser der DMC-Bildung entgegenwirkt, könnte es hierdurch zu der beobachteten Einlaufphase zu Beginn der Versuche gekommen sein.

Unter Berücksichtigung der permeierenden Mengen an Methanol von 0,1 mL·Min.⁻¹ und 27 mL_N·Min.⁻¹ lässt sich die theoretische, retentatseitige Gleichgewichtsausbeute an DMC berechnen. Diese ist in der Abbildung 59 als grauer Balken eingezeichnet. Wie in Abbildung 59 für die HybSi®-Membran zu sehen, entspricht die DMC-Ausbeute ab einer TOS von ca. 20 Stunden in etwa diesem Gleichgewichtswert. Somit hat die HybSi®-Membran bereits kurz

nach der Einlaufphase des Reaktors ihre Fähigkeit verloren, Wasser selektiv vom Reaktionsgemisch abzutrennen. Die vorgenommenen Variationen des Sweepgasstromes hatten dabei keinen Einfluss auf die DMC-Ausbeute und die Trennleistung.

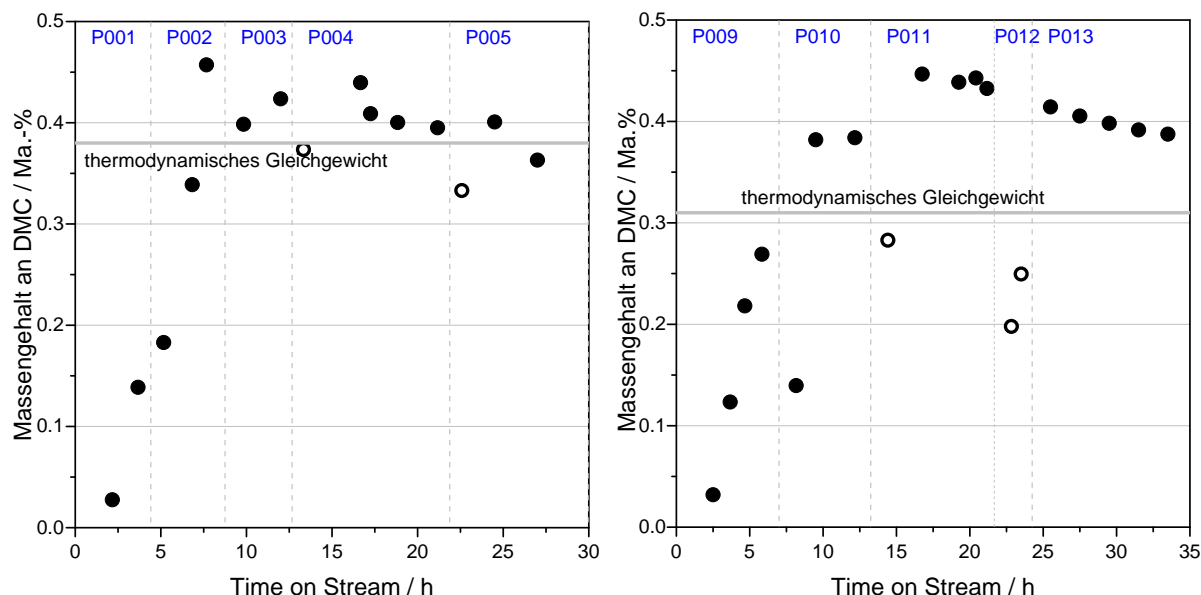


Abbildung 59: Experimentell bestimmte Umsätze im Membranreaktor unter Verwendung der HybSi®-Membran (links) und der Beroplan-Membran (rechts). Die grauen Linien bezeichnen den berechneten Gleichgewichtsumsatz auf Basis des retentatseitigen Austrittsstroms. Nicht ausgefüllte Punkte stehen für die experimentellen Ergebnisse aus der Anfahraphase am jeweiligen Versuchstag. Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 11 und 12 (siehe oben).

Auch die Beroplan-Membran erreicht bei einer TOS von ca. 15 Stunden eine maximale DMC-Ausbeute. Mit 0,45 Ma.-% an DMC im Retentat entspricht dieser Wert der DMC-Ausbeute der HybSi®-Membran. Allerdings ist die Pervaporation mit $8 \text{ mL}_N \cdot \text{Min.}^{-1}$ an CO_2 und $0,01 \text{ mL} \cdot \text{Min.}^{-1}$ an Methanol deutlich geringer ausgeprägt, woraus sich ein größerer Ausbeutegewinn gegenüber der rechnerischen Gleichgewichtsausbeute (0,31 Ma.-%) ergibt. Der darauffolgende Rückgang des DMC-Gehaltes im Retentat lässt sich wiederum auf eine sinkende Trennleistung der Membran für Wasser zurückzuführen. Als Ursache konnte im Falle der Beroplan-Membran eine Schädigung der trennaktiven Schicht festgestellt werden. Nach dem Ausbau der Membran aus dem Reaktor fanden sich deutliche Ausblühungen auf der Permeatseite (siehe Abbildung 60), welche sich als röntgenamorph erwiesen. Jedoch konnte im ^1H -NMR in D_2O neben den Signalen von Wasser (bei 4,8 ppm) und Methanol (bei 3,3 ppm) ein Signal bei 8,3 ppm einer Formiatgruppe zugeordnet werden.^[164] Das zugehörige Signal im ^{13}C -NMR findet sich bei 163 ppm.^[165] Mittels Atomabsorptionsspektrometrie konnte Natrium als Gegenion festgestellt werden, woraus der Schluss folgt, dass Formiat, welches sich unter Reaktionsbedingungen an der Katalysatoroberfläche bildet (siehe Abschnitt 5.2.2), die trennaktive Schicht der Membran angreift und schließlich den Verlust deren Funktion

herbeiführt. Im Fall der HybSi[®]-Membran ist eine Schädigung der funktionalisierten Trennschicht durch das Formiat ebenfalls nicht auszuschließen.

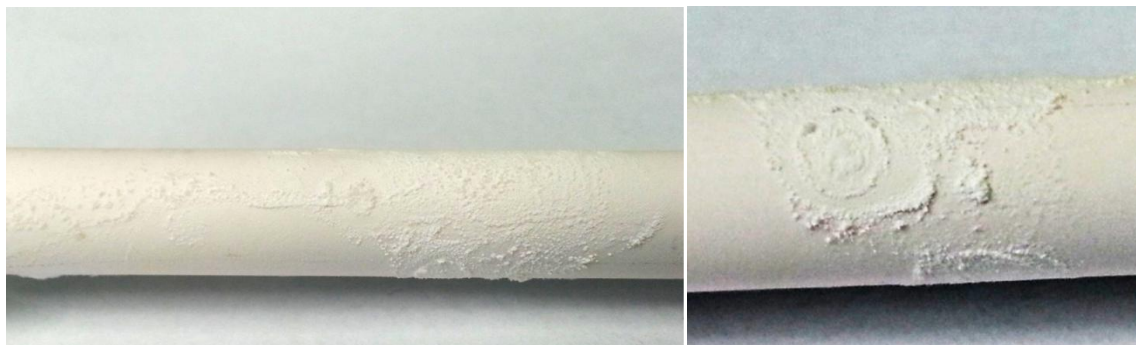


Abbildung 60: Beroplan-Membran nach deren Ausbau aus dem Reaktor.

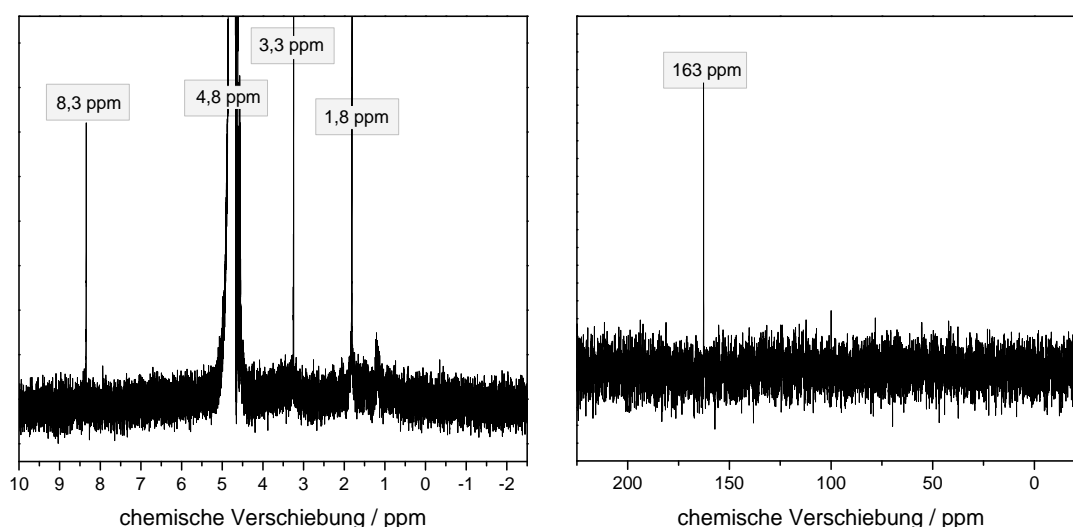


Abbildung 61: ¹H-NMR (links) und ¹³C-NMR der Ausblühungen auf der Beroplan-Membran nach Ausbau aus dem Membranreaktor.

5.3.3.1 Einfluss der Versuchsbedingungen

Neben der Membran, der Firma Beroplan, wurde eine weitere Na-Zeolithmembran des Fraunhofer-Instituts für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) zur kontinuierlichen Synthese von DMC getestet und daran der Einfluss der Druckdifferenz zwischen Permeat- und Retentatseite, der Einfluss der Verweilzeit, der Eduktzusammensetzung, der Temperatur und des Reaktionsdruckes untersucht. Soweit nicht anders angegeben wurden die Versuche bei einer Temperatur von 130 °C und einem retentatseitigen Druck von 18 bar durchgeführt und retentatseitig Methanol flüssig mittels HPLC mit 0,2 mL·Min.⁻¹ (4,93 mMol·Min.⁻¹) und CO₂ mit 109,6 mL_N·Min.⁻¹ (4,89 mMol·Min.⁻¹) sowie permeatseitig Argon als Spülgasstrom mit 50 mL_N·Min.⁻¹ zugeführt.

Um die Eignung der gewählten Reaktionsbedingungen für die DMC-Synthese zu beurteilen, werden im Folgenden die DMC- und Wasser-Gehalte der retentatseitigen und permeatseitigen Austrittsströme sowie der Fluss an permeierendem Methanol und CO₂ diskutiert. Des

Weiteren wurden auf Basis der CO_2 und Methanolgehalte der retentatseitigen Austrittsströme die thermodynamischen Gleichgewichtsausbeuten an DMC berechnet und als waagerechte Striche in die folgenden Diagramme mit eingezeichnet.

5.3.3.1.1 Einfluss des Differenzdruckes

Um den Einfluss der Druckdifferenz Δp zwischen Permeat und Retentat auf die Trennleistung der Membran und die Ausbeuten an DMC zu untersuchen, wurde unter sonst gleichen Bedingungen der permeatseitige Druck angepasst ($\Delta p = 2 \text{ bar}$, 4 bar und 8 bar). Die Ergebnisse im stationären Zustand sind in Abbildung 62 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der steigende Flux (Menge an permeierender Substanz) für Methanol und CO_2 mit steigendem Differenzdruck. Der Flux an Methanol zeigt hierbei eine stärkere Abhängigkeit als der Flux an CO_2 . Dies hat zur Folge, dass die thermodynamische Gleichgewichtsausbeute an DMC mit steigendem Differenzdruck leicht ansteigt. Der experimentelle Wert für die DMC-Ausbeute im retentatseitigen Ausgangsstrom liegt dabei stets über diesem Wert, was bedeutet, dass Wasser aus dem Gleichgewicht entfernt und das Gleichgewicht den neuen Reaktionsbedingungen angepasst wurde. Dass auch permeatseitig DMC gefunden wird, kann entweder bedeuten, dass DMC permeatseitig durch Reaktion mit Methanol und CO_2 gebildet wird oder dass DMC durch die Membran permeiert. Wie für den Versuch mit acht Bar Differenzdruck zu sehen ist, liegt auch der permeatseitige DMC-Gehalt über dem rechnerischen, retentatseitigen Gleichgewichtswert. Dieser sollte jedoch aufgrund der Anreicherung von Wasser im Permeat kleiner sein. Hieraus lässt sich auf eine Permeation von DMC durch die Membran schließen. Dass auch permeatseitig DMC-Gehalte größer der Gleichgewichtsausbeute gefunden werden lässt sich wie folgt erklären: Da retentatseitig in der Nähe der Membran Wasser entfernt wird,

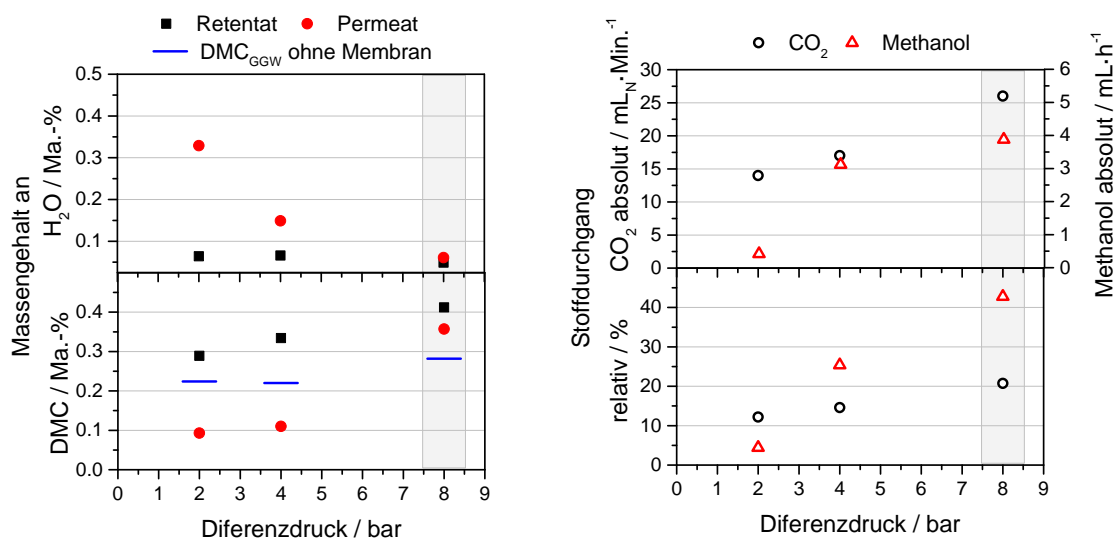


Abbildung 62: Einfluss des Differenzdruckes auf die Synthese von DMC mit der Membran 4 (Na-Zeolithmembran; IKTS). Reaktionsbedingungen: $\dot{V}_{\text{MeOH}} = 0,2 \text{ mL} \cdot \text{Min}^{-1}$; $\dot{V}_{\text{CO}_2} = 109,6 \text{ mL}_N \cdot \text{Min}^{-1}$; $\dot{V}_{\text{Ar}} = 50 \text{ mL}_N \cdot \text{Min}^{-1}$; $p_{\text{Retentat}} = 18 \text{ bar}$; $T_{\text{Retentat}} = 130 \text{ }^\circ\text{C}$.

ist dort nahe der Wandung der Rohrmembran die Konzentration an Wasser am geringsten, was aufgrund der Gleichgewichtseinstellung gleichsam die höchste DMC-Konzentration an dieser Stelle bedeutet. Unselektive Ströme durch die Membran führen anschließend zu einer Permeation des DMCs auf die Permeatseite, wo es ohne die Anwesenheit eines Katalysators nicht wieder mit Wasser zu den Edukten zurückreagieren kann. Die Trennung über die Membran und das Auftreten der DMC-Konzentration auch permeatseitig oberhalb des rechnerischen Gleichgewichts ist in Abbildung 63 schematisch dargestellt.

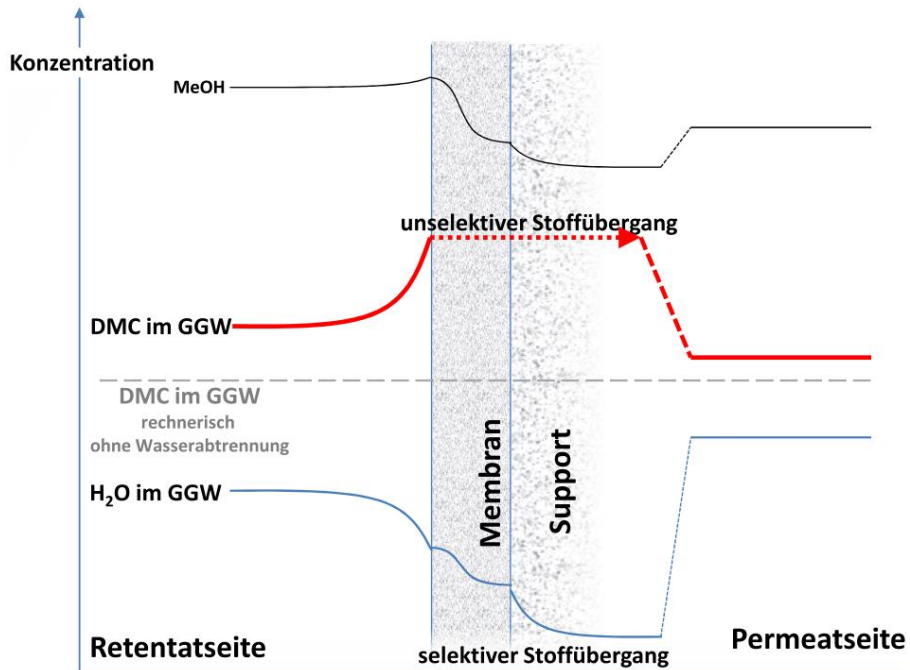


Abbildung 63: Schematische Darstellung der Konzentration und des Stofftransports über die Membran.

5.3.3.1.2 Einfluss der Verweilzeit

Im Versuch wurden die Verweilzeiten in Bezug auf den Versuch des vorherigen Kapitels mit acht bar Druckdifferenz halbiert bzw. um den Faktor 1,5 erhöht. Die Ergebnisse unter sonst gleichen Bedingungen sind in Abbildung 64 dargestellt.

Zu beachten ist hierbei, dass sich durch die Verweilzeit auch die Konzentrationsprofile über die Länge der Membran ändern können und somit eine Änderung der Stoffübergänge herbeigeführt werden kann. Dies äußert sich in einem erhöhten Stoffübergang für Methanol bei höheren Volumenströmen. Der Stoffübergang von CO₂ hingegen bleibt nahezu unverändert. Aufgrund der gesteigerten Volumenströme im Feed werden allerdings sinkende Anteile an Permeat für Methanol und CO₂ relativ zu den Eingangsströmen beobachtet. Die Anteile an permeierendem Wasser werden von der Verweilzeit nur geringfügig beeinflusst ebenso wie die erhaltenen Massenanteile an DMC in Retentat und Permeat. Letztere sind wiederum Beleg für einen unselektiven Fluss über die Membran.

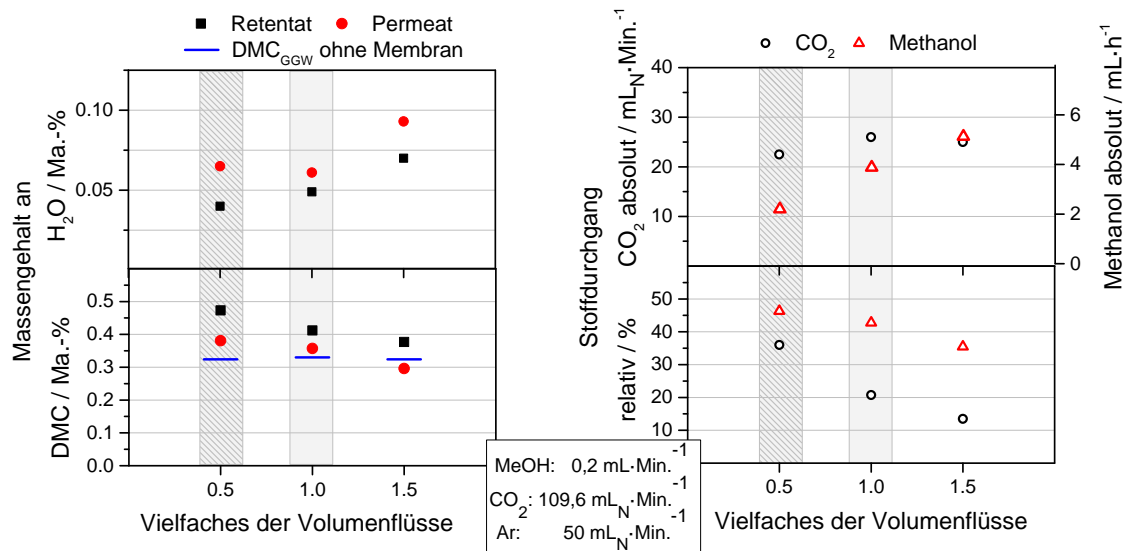


Abbildung 64: Einfluss der Verweilzeit auf die Synthese von DMC mit der Membran 4 (Na-Zeolithmembran; IKTS). Reaktionsbedingungen: $p_{\text{Retentat}} = 18 \text{ bar}$; $T_{\text{Retentat}} = 130 \text{ °C}$.

5.3.3.1.3 Einfluss der Stoffmengenverhältnisse

Um den Einfluss der Feedzusammensetzung zu untersuchen, wurde bei einem konstanten Molenstrom ($9,82 \text{ mmol} \cdot \text{Min}^{-1}$) das Stoffmengenverhältnis von CO_2 zu Methanol ($n_{\text{CO}_2} : n_{\text{MeOH}} = 0,9; 1,8 \text{ und } 2,7$) variiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 65 dargestellt. Während die auf Basis der retentatseitigen Stoffströme bestimmten Gleichgewichtsausbeuten an DMC nahezu konstant sind, stieg der experimentell bestimmte DMC-Anteil, was einen erhöhten Stoffübergang für Wasser erwarten lässt. Wie an einem tendenziell höheren Gehalt an Wasser im Permeat gegenüber dem des Retentats mit steigendem Anteil an CO_2 im Feedstrom zu sehen ist, ist dies auch zutreffend. Der höchste retentatseitigen Anteile an DMC wird dabei mit einem Stoffmengenverhältnis von CO_2 :Methanol von 2,7:1 beobachtet. Vergleicht man diesen

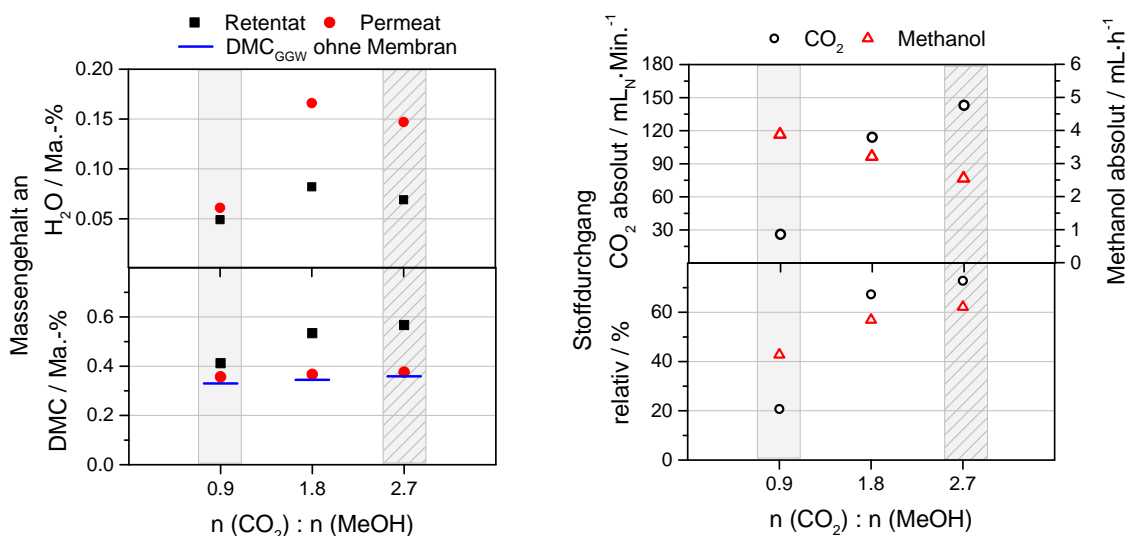


Abbildung 65: Einfluss der Eduktzusammensetzung auf die Synthese von DMC mit der Membran 4 (Na-Zeolithmembran; IKTS). Reaktionsbedingungen: $\dot{V}_{\text{Ar}} = 50 \text{ mL}_N \cdot \text{Min}^{-1}$; $\dot{n}_{\text{MeOH}+\text{CO}_2} = 9,82 \text{ mmol} \cdot \text{Min}^{-1}$; $p_{\text{Retentat}} = 18 \text{ bar}$; $T_{\text{Retentat}} = 130 \text{ °C}$.

Wert mit den besten Ausbeuten an DMC der Gasphasenversuche von ca. 0.33 Ma.-% (siehe Kapitel 5.3.2) so entspricht dies einer Steigerung der DMC-Anteile um etwa 100 %.

5.3.3.1.4 Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der Temperatur wurde bei zwei unterschiedlichen Verweilzeiten und Differenzdrücken durchgeführt. Ausgehend von Referenzexperimenten bei 130 °C wurde die Temperatur von 130 °C auf 150 °C bzw. 175 °C erhöht. Die Volumenflüsse und eingestellten Differenzdrücke sind in Abbildung 66 zusammen mit der Darstellung der Ergebnisse angegeben. Wie dort gezeigt, nähern sich die DMC-Anteile von Permeat und Retentat mit steigender Reaktionstemperatur an. Bei der Versuchstemperatur von 175 °C sind diese identisch und gleich der berechneten Gleichgewichtsausbeute an DMC. Hieraus lässt sich schließen, dass mit steigender Temperatur der unselektive gegenüber dem selektiven Stofftransport begünstigt wird, was einen Verlust der Trennwirkung zur Folge hat.

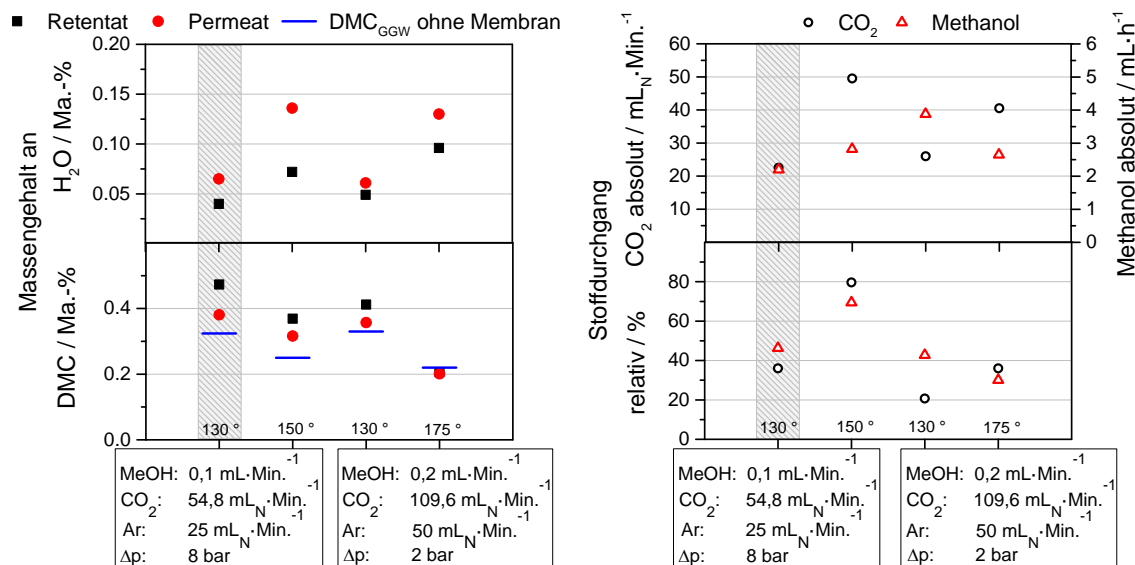


Abbildung 66: Einfluss der Temperatur auf die Synthese von DMC mit der Membran 4 (Na-Zeolithmembran; IKTS). Reaktionsbedingungen: $p_{\text{Retentat}} = 18 \text{ bar}$.

5.3.3.1.5 Einfluss des Absolutdruckes

Um den Einfluss des Absolutdruckes zu untersuchen, wurde ausgehend von einem Referenzversuch bei 18 bar unter Beibehaltung der Stöchiometrie und unter Anpassung der Volumenströme die Synthese von DMC bei einem höheren Druck von 24 bar untersucht. Der Differenzdruck betrug in beiden Versuchen 8 bar. Die Ergebnisse und Volumenflüsse sind in Abbildung 67 dargestellt. Mit einem höheren Absolutdruck im Retentat wird hierbei ein geringerer Anteil an DMC im Retentat erhalten. Möglicher Grund ist, dass bei einer nicht linearen Abhängigkeit der Triebkraft für die Separation vom Absolutdruck nicht alleinig die Druckdifferenz zwischen Retentat- und Permeatseite ausschlaggebend ist, sondern auch das Verhältnis der absoluten Drücke, d.h. 24:16 bar vs. 18:10 bar zum Tragen kommt. Als Folge

hieraus werden mit steigendem Absolutdruck niedrigere Stoffübergänge an Wasser und Methanol beobachtet.

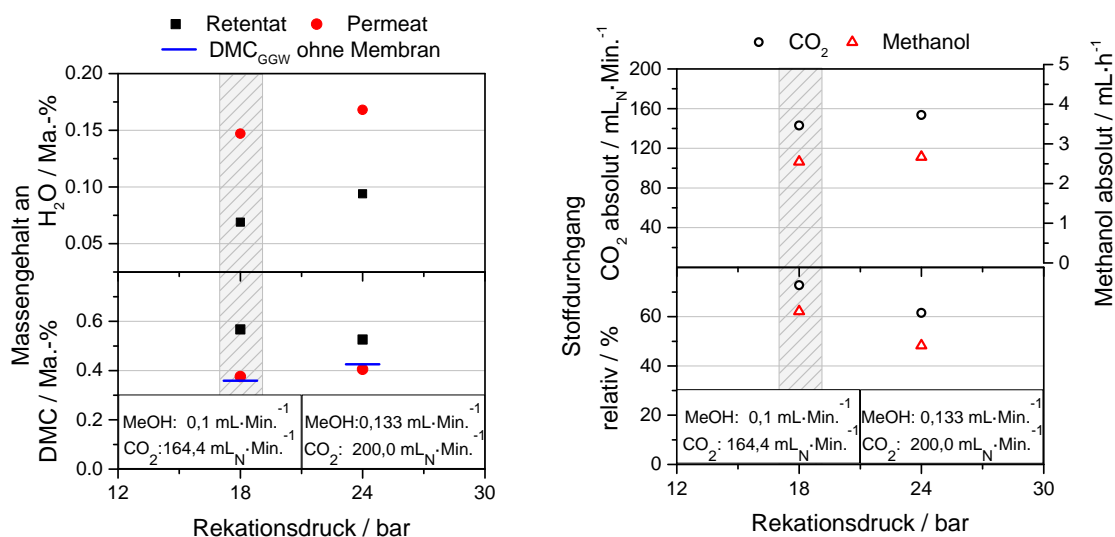


Abbildung 67: Einfluss des Differenzdruckes auf die Synthese von DMC mit der Membran 4 (Na-Zeolithmembran; IKTS). Reaktionsbedingungen: $\dot{V}_{Ar} = 50,0 \text{ mL}_N \cdot \text{Min}^{-1}$; $\Delta p = 8 \text{ bar}$; $T_{\text{Retentat}} = 130 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.4 Mechanistische Überlegungen

In den vorangegangenen Kapiteln wurden bei der Untersuchung der Adsorption von CO₂, Methanol und Pyridin (Abschnitt 5.2.2 ab Seite 35) Beobachtungen zur Art und Konzentration von Oberflächenfunktionalitäten gemacht, die auf Basis bekannter Literatur Rückschlüsse auf die Aktivität der Katalysatoren erlauben. In Abschnitt 5.3.1.2 (ab Seite 55) wurden diese Beobachtungen wieder aufgegriffen, um diese im Zusammenhang mit den experimentell beobachteten Aktivitäten der Katalysatoren zu diskutieren. Vor allem bei der Diskussion der Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von der Kalzinierungstemperatur in Kapitel 5.3.1.2.2 (ab Seite 58) konnten zwei wesentliche Einflussgrößen identifiziert werden. Dabei waren neben dem Einfluss der BET-Oberfläche die Kristallinität der Katalysatoren und die damit verbundene Reduzierbarkeit wesentlich bei der Argumentation. Zwar wurde eine hohe Kristallinität als Voraussetzung an die Aktivität von Katalysatoren bereits von Yoshida et al.^[64] erkannt, jedoch geht dieser Einfluss in keinen der bisher aufgestellten Mechanismen zur Carboxylierung von Methanol zu DMC ein. Ziel dieses Kapitels ist es, einen Bezug der Sauerstoffdefektbildung von kristallinem Ceroxid mit den bestehenden Mechanismen und somit der Aktivität der Katalysatoren herzustellen.

Cer(IV)-oxid kristallisiert im Calciumfluorid-Typ mit einer Sauerstoff-terminierten 111-Oberfläche als thermodynamisch stabilster Oberfläche.^[166] Selbst in Abwesenheit von Reduktionsmitteln lassen sich allein durch Anlegen von Vakuum bei erhöhter Temperatur in dieser Oberfläche Sauerstoffdefekte induzieren.^[166] Dies spiegelt die Fähigkeit von Cer wieder leicht seine Oxidationsstufe von Ce⁴⁺ zu Ce³⁺ zu wechseln. Theoretische Rechnungen zeigen,

dass hierbei Leerstellen auf der Oberfläche stabiler sind als im Bulk.^[167] Dies deckt sich mit der in Abschnitt 5.2.3 mittel UV/VIS beobachteten Bildung oberflächennaher Defekte unter Reaktionsbedingungen. Die Art der Defekte ist hierbei abhängig von dem Reduktionsgrad der Oberfläche. Einzelne Leerstellen sind bis zu einem Reduktionsgrad der Oberfläche von 1,5 % stabil.^[166] Bei höheren Defektkonzentrationen bilden sich Defekte in direkter Nachbarschaft zueinander aus, wodurch dimere und ausgedehntere Defekte, bevorzugt in linearer Anordnung entstehen.^[166]

Auch die Adsorption von Methanol führt zur Reduktion der Katalysatoroberfläche und zur Ausbildung von Defekten (siehe Abschnitt 5.2.2.2 und 5.2.3). Namai et al. konnten diesen Vorgang sogar in atomarer Auflösung mittels kontaktfreier Rasterkraftmikroskopie (NC-AFM) und Rastertunnelmikroskopie (STM) verfolgen.^[168-169] Methanol reagiert dabei dissoziativ an der Ceroxid-(111)-Oberfläche unter Bildung von Hydroxid- und Methoxidgruppen. Letztere reagieren auf der Skala von Minuten mit Sauerstoff der Ceroxidoberfläche und bilden dabei Defekte, welche sich zu Clustern zusammenlagern. Im Gegensatz zu dem beobachteten Formiat dieser Arbeit (siehe Kapitel 5.2.2.2 ab Seite 39) werden von Namai et al. gasförmige Produkte wie Formaldehyd als Oxidationsprodukte des Methoxids vermutet.

Die Sauerstoffdefekte nehmen bei der anschließenden Adsorption von CO₂ eine Schlüsselrolle ein. Ähnlich dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus können diese mit Sauerstoffdonoren rekombinieren und Adsorbate analog der Adsorption von Kohlenstoffmonoxid an einer defektfreien Metalloxidoberfläche bilden.^[162] In Isotopenaustauschexperimenten mit C¹⁸O₂ konnten Bueno-López et al. diesen Vorgang an Ce¹⁶O₂ nachweisen.^[170] Bereits bei 200 °C findet dabei ein einfacher Austausch des Sauerstoffs (Ce¹⁶O₂ → Ce¹⁶O¹⁸O) zu 20 % statt.

Ansatzweise ist diese Art der CO₂-Aktivierung auch in dem von Jung et al. vorgestellten Mechanismus für die Bildung von DMC aus CO₂ und Methanol^[60-61, 80-81] enthalten (Gleichung 6 auf Seite 8). Allerdings wird dort die Aktivierung des CO₂ an Zr⁴⁺ als Lewis-saurem Zentrum, also einem unreduzierten Metallzentrum, beschrieben. Entsprechend den oben vorgestellten Erkenntnissen zur Bildung von Oberflächendefekten durch die Oxidation von Methanoladsorbaten und zu der daran stattfindenden Adsorption von CO₂ müsste der von Jung et al. vorgestellte Mechanismus um die Bildung der Defektstellen erweitert und die Ladung des Lewis-sauren Zentrums angepasst werden. Dies wurde in dem folgend beschriebenen Mechanismus (Schema 11) umgesetzt. Analog den bereits postulierten Mechanismen aus Kapitel 2.2.2 ab (Seite 7) ist die dissoziative Adsorption von Methanol an der sauerstoffterminierten, unfunktionalisierten Katalysatoroberfläche (Schritt 1a→2 in Schema 11) bzw. die Adsorption von Methanol durch Reaktion mit Hydroxygruppen (Schritt 1b→2 in Schema 11) der Auftaktschritt der DMC-Bildung. In beiden Fällen befindet sich eine Hydroxygruppe in nächster Nachbarschaft zur Methoxygruppe, die im Folgeschritt ebenfalls

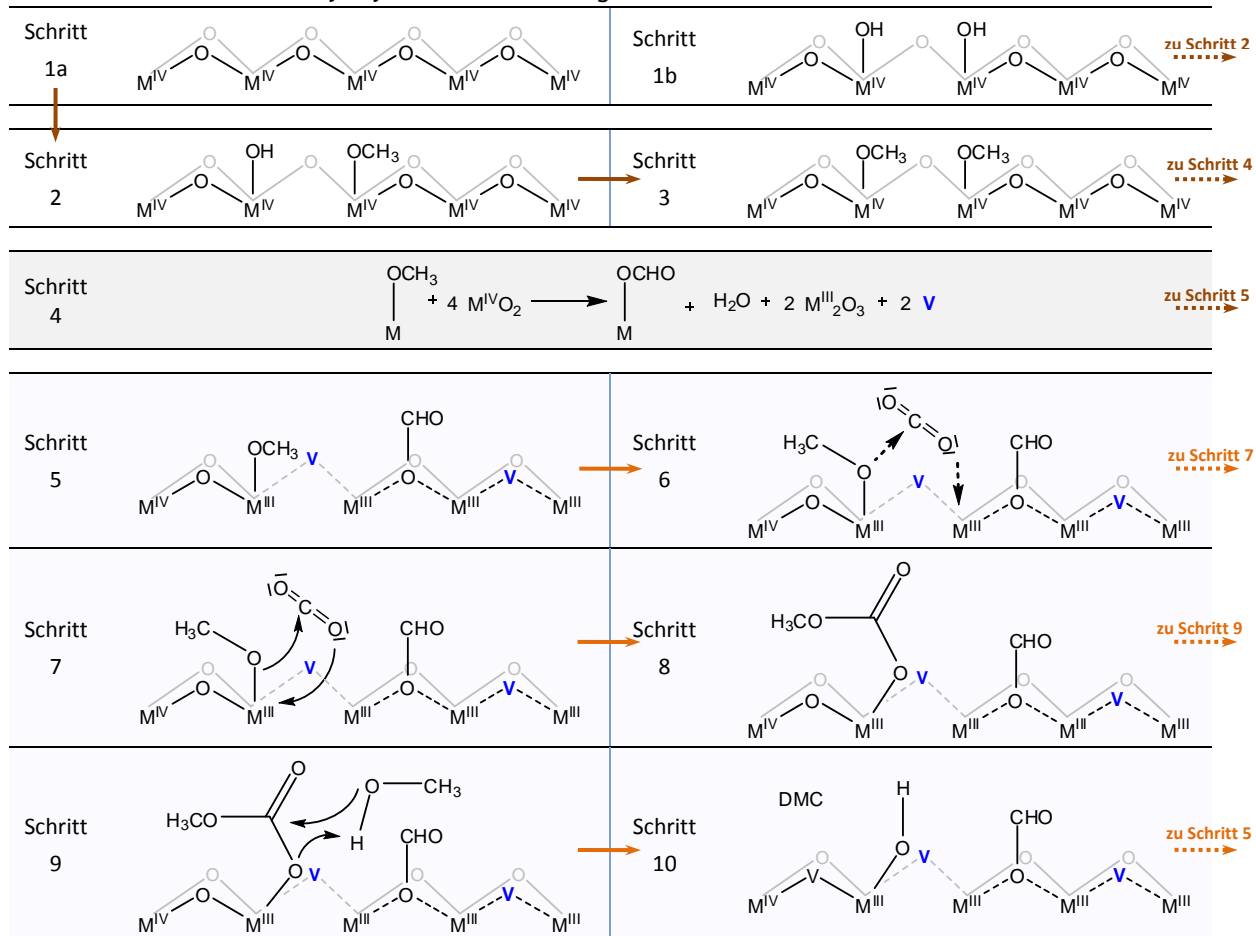
mit Methanol zu einer Methoxygruppe abreagiert. Die nachfolgende Reduktion der Katalysatoroberfläche unter Bildung von Formiat und zwei Sauerstoffleerstellen (Schritt 4 in Schema 11) ist Schlüsselschritt des hier vorgestellten Mechanismus und bildet die spektroskopisch beobachtete Reaktivität der Methoxygruppen aus Kapitel 5.2.2.2 (ab Seite 39) ab. Derartige Überlegungen zum Mechanismus sind in der bekannten Literatur vollends unbekannt. Aufgrund der in Schritt 3 des Schemas 11 gezeigten räumlichen Nähe der Methoxygruppen führt die Reduktion der Katalysatoroberfläche zu Ausbildung von Valenzen in direkter Nachbarschaft zu einer Methoxygruppe (Schema 11; Schritt 5). An diesen kann nun, ähnlich dem Mechanismus nach Jung et al. (Gleichung 5 und 6 auf Seite 8), in einem nächsten Schritt CO_2 aktiviert und in die Bindung der Methoxygruppe insertiert werden (Schema 11; Schritt 6 und 7). Dabei bildet sich Hemicarbonat (Schema 11; Schritt 8). Dieses reagiert schließlich unter Rückbildung einer Hydroxygruppe mit Methanol weiter zu Dimethylcarbonat (Schema 11; Schritt 9 und 10). Eine Unterscheidung in der Art der Aktivierung von Methanol geht jedoch aus den Ergebnissen dieser Arbeit nicht hervor, weshalb auch alternativ zur Aktivierung und Insertion von Methanol in Schritt 9 die entsprechenden Teilschritte der Mechanismen von Aresta et al.^[44] (Schema 8, Seite 10) nach Ikeda et al. (Schema 7, Seite 9) oder nach Jung et al.^[60-61, 80-81] (Gleichung 7) möglich sind. Durch Anlagerung von Methanol an der Hydroxygruppe wird die in Schritt 5 beschriebene Adsorbatkonfiguration wieder hergestellt und so der Katalysekreislauf (orangene Pfeile in Schema 11) geschlossen.

Wie bereits erwähnt, ist der in Schema 11 vorgestellte Mechanismus nicht von Grund auf neu. Die Überlegung, Valenzen und deren Bildung unter Reaktionsbedingungen zur Aktivierung von CO_2 in den Mechanismus der DMC-Bildung einzubeziehen, ist jedoch ein gänzlich neuer Ansatz, um die Aktivität von Ceroxid und anderer Katalysatoren zu erklären. Nicht unerwähnt soll an dieser Stelle sein, dass Aresta et al. im Gegensatz zu den hier vorgestellten mechanistischen Ansätzen die Reduktion der Katalysatoroberfläche aufgrund der Inaktivität von Ce_2O_3 als Beitrag zur Desaktivierung der Katalysatoren interpretieren.^[45]

Bleibt jedoch die Kristallstruktur von kubischem CeO_2 erhalten so ist es gerade diese Teilreduktion der Katalysatoroberfläche, welche eine rasche Adsorption und Desorption unter Austausch von Sauerstoff, also einer chemischen Aktivierung von CO_2 , ermöglicht.^[170] In Vergleichsstudien konnten Martin et al.^[171] und Assonov et al.^[172] zeigen, dass Ceroxid unter einer Reihe von Oxiden (CeO_2 , MgO , ZrO_2 , $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 bzw. CaO , MgO , CuO , MnO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , Co_3O_4 , La_2O_3 , CeO_2 und Nd_2O_3) die höchste Sauerstoffaustauschrate besitzt.^[172] Auch unter den Seltenerdoxiden zeigt Ceroxid eine der höchsten Austauschraten.^[172] Im Kontext mit dem oben beschriebenen Mechanismus erklärt dies die ausgezeichnete Aktivität von Ceroxid gegenüber anderen Oxiden.

Schema 11: Angepasster Mechanismus zur Bildung von DMC aus Methanol und CO₂ an oxydischen Katalysatoren.

- Schritt 1 bis 3 Auftaktschritt der DMC-Bildung (Adsorbatbildung)
- Schritt 4 Bildung von Oberflächendefekten
- Schritt 5 bis 10 Katalysezyklus der DMC-Bildung



6 Zusammenfassung

Im Rahmen von Umweltbemühungen ist CO₂ in großen Mengen als preiswerter Rohstoff verfügbar geworden. Dies machte es zu einem interessanten C1-Baustein für die chemische Industrie.

Ziel in dieser Arbeit ist es gewesen, Dimethylcarbonat, welches ein vielversprechendes Intermediat in der Nutzung von CO₂ ist,^[4] über die direkte Carboxylierung von Methanol herzustellen. Die Herausforderung bestand dabei darin, geeignete Katalysatoren zu finden, mit denen die Aktivierungsenergie für die Reaktion gesenkt und so das reaktionsträge Kohlenstoffdioxid aktiviert und umgesetzt werden konnte, sowie Strategien zu evaluieren, um die ungünstige thermodynamische Gleichgewichtslage der Reaktion auf die Seite der Produkte zu verschieben. Neben der Optimierung der Reaktionsbedingungen sollte hierzu Wasser, das Koppelprodukt zu Dimethylcarbonat, aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

Neben den Ausbeute-orientierten Ansätzen lag ein weiteres Ziel in einem besseren Verständnis der mechanistischen Vorgänge bei der Aktivierung und Umsetzung von CO₂ zu DMC an Heterogenkatalysatoren.

Hierzu wurde im Rahmen dieser Arbeit zunächst ein breit aufgestelltes Screening potentieller Katalysatoren durchgeführt. Aus einer Vielzahl an meist völlig inaktiven Katalysatoren haben sich dabei Cer-basierte Oxid-Katalysatoren durch ihre hohe Selektivität zum Wunschprodukt von 100 % und ihre Aktivität hervorgehoben. Hierauf aufbauend wurden zunächst Ceroxid und Cer-Zirkon-Mischoxide nach einer Oxalat-Gel-Methode synthetisiert und dazu verwendet, die Einflüsse von Druck und Temperatur in der Synthese von DMC in flüssiger Phase zu untersuchen. Es zeigte sich, dass die Ausbeute an DMC bis zu Drücken von 70 bar linear vom Reaktionsdruck abhängt. Auch in Versuchen unter höheren Drücken, für welche ein Reaktor des Kooperationspartners Bayer-Technology-Service genutzt wurde, setzte sich dieser Trend bis zu dem maximal verwendeten Reaktionsdruck von 130 bar fort. Hierbei wurde eine Ausbeute an DMC von ca. 0,85 Ma.-% erhalten, was einem Umsatz an Methanol von ca. 0,6 % entspricht. Solch niedrige Umsätze sind typisch für diese Reaktion und der ungünstigen Thermodynamik der Reaktion geschuldet. Bei der Variation der Reaktionstemperatur wurde entsprechend dem Verhalten nach Arrhenius zunächst ein Anstieg der Aktivitäten beobachtet. Eine Stofftransportlimitierung in diesem kinetisch kontrollierten Regime konnte anhand von Versuchen mit variierender Partikelgröße des Katalysators und dem raschen Lösungsvorgang des CO₂ in Methanol ausgeschlossen werden. Gemäß der negativen Reaktionsenthalpie wurde bei höheren Temperaturen ein Abfall der DMC-Ausbeuten beobachtet. Das zuvor durchlaufene Maximum der DMC-Ausbeute ist dabei abhängig von der Kinetik und den verwendeten Versuchsbedingungen. In dem beschriebenen Bereich hoher Temperaturen wurden, entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht, die unter den Reaktionsbedingungen maximal möglichen Ausbeuten an DMC erreicht. Über eine Variation der Reaktionszeit oder der Katalysatormasse unter sonst unveränderten Reaktionsbedingungen konnte das Erreichen der Gleichgewichtszustände bestätigt werden. Die Daten im kinetisch kontrollierten Regime gaben Aufschluss über die Aktivierungsenergien der getesteten OG-xCeO₂-yZrO₂-Katalysatoren (mit x = 100-y, x = 100, 80, 60, 40). Im Einklang mit der Literatur^[98] wurden hierfür Aktivierungsenergien zwischen 69,7 kJ·mol⁻¹ (für x = 40) und 77,9 kJ·mol⁻¹ (für x = 80) mit absoluten Fehlern zwischen 0,2 kJ·mol⁻¹ und 4,2 kJ·mol⁻¹ gefunden. Bezüglich der Aktivität erwies sich der Katalysator OG-80CeO₂-20ZrO₂ mit einer maximalen spezifische Rate von 1,1 g_{DMC}·g_{Kat.}⁻¹·h⁻¹ bei einer Reaktionstemperatur von 170 °C unter den getesteten Mischoxiden am aktivsten, gefolgt von OG-100CeO₂ (ebenfalls ca. 1,1 g_{DMC}·g_{Kat.}⁻¹·h⁻¹) und den übrigen Mischoxiden in der Reihenfolge absteigender CeO₂-Gehalte.

In weiteren Studien wurden die Einflüsse der Präparationsparameter auf die Katalysatoraktivität untersucht. Während der Wechsel des Lösungsmittels bei der Oxalat-Gel-Synthese und die Verwendung eines anderen Chelatisierungsreagenzes keinen bzw. einen negativen Einfluss hatten, konnte mit der Pechini-Methode und der High-Surface-Area-Methode nach Kern^[135] eine deutliche Steigerung der Aktivität um etwa 40 % bzw. 60 % erreicht werden. Auffällig bei den Untersuchungen zu undotiertem Ceroxid war hierbei, dass eine Erhöhung der Kalzinierungstemperatur bzw. ein wiederholtes Kalzinieren bei 600°C unabhängig von der Präparationsmethode eine Erhöhung der Aktivität zur Folge hatte. Erklärbar war dies mit einer Erhöhung der Kristallinität der Proben.^[64] Um diesen Einfluss näher zu untersuchen, wurden HSA-Ceroxid-Vorläuferverbindungen unter variierenden Kalzinierungsbedingungen in die Oxide überführt und die Abhängigkeit der Katalysatoraktivität bestimmt. Während die Heizrate bei sonst gleichen Kalzinierungsbedingungen kaum Auswirkungen auf die Aktivität hatte, wurde für die Kalzinierungstemperatur ein Aktivitätsmaximum bei 600 °C festgestellt. Dieses lässt sich über die Superposition des positiven Einflusses einer höheren Kristallinität nach Yoshida et al.^[64] und der sinkenden Aktivität mit abnehmender spezifischer Katalysatoroberfläche erklären. In DRIFTS-Experimenten zur Adsorption von Methanol und CO₂ an den Katalysatoren konnten diese Einflüsse ebenfalls beobachtet werden. Kleinere spezifische Katalysatoroberflächen führten hierbei zu sinkenden Adsorbatkonzentrationen. Eine höhere Kristallinität äußerte sich in einer gesteigerten Reduzierbarkeit der Katalysatoren. Bidentates und monodentates Formiat als Oxidationsprodukte von monodentatem Methoxid dienten hierbei dem indirekten Nachweis und der Quantifizierung der Reduzierbarkeit. Die beobachteten Trends in den Intensitäten der Adsorbatbanden konnten ebenfalls dazu verwendet werden, um die Aktivitäten von OG-Cer-Zirkon-Mischoxiden zu deuten.

Um die Reduktion der Katalysatoren näher zu untersuchen, wurden Proben von frischem und bereits verwendetem Katalysator mittels UV/VIS charakterisiert. Hierdurch konnte die Reduktion der Katalysatoren auf die Bildung von oberflächennahen Defekten zurückgeführt und durch Vergleich mit Literatur diese Bildung von Defekten als maßgebliche Ursache für die Aktivität der Cer-basierten Katalysatoren identifiziert werden. Auf Basis dieser Erkenntnisse konnte schließlich ein neuartiger Mechanismus zur Carboxylierung von Methanol aufgestellt werden, der bestehende Mechanismen um den essenziellen Schritt der Defektbildung unter Reaktionsbedingungen und die daran ablaufende Aktivierung von CO₂ ergänzt.

Neben undotierten Ceroxiden wurde ebenfalls der Einfluss von Dotierungen untersucht. Bezüglich der günstigsten Zusammensetzung von OG-Mischoxiden wurden dabei unabhängig vom verwendeten Dotierungselement (Zr, Ti, Al, Fe) für eine Dotierung von drei Atomprozent die höchsten Aktivitäten beobachtet. Mit Titan wurden dabei Aktivitäten erreicht, die denen von undotiertem HSA-CeO₂ entsprechen bzw. diese im Fall von Zirkonium mit etwa

$1,1 \text{ g}_{\text{DMC}} \cdot \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (bei 140°C) sogar knapp übertrafen. Dies ist insofern ein Vorteil, dass die Synthese über das Oxalat-Gel-Verfahren präparativ wesentlich einfacher ist, als über die HSA-Syntheseroute. Die Verwendung eines Dotierungselementes im Falle der HSA-Synthese führte zu keiner Aktivitätssteigerung. Als Grund hierfür ist eine Fällung des Dotierungselementes als separate Phase zu vermuten, die ohne den Einbau in das Kristallgitter von CeO_2 inaktiv ist.

Wie ein Vergleich mit den in Tabelle 13 (siehe Seite 97) aufgeführten Literaturdaten über die spezifischen Raten zeigt, sind die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Katalysatoren mit bis zu $1,1 \text{ g}_{\text{DMC}} \cdot \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (bei 140°C) für OG-3Zr- CeO_2 deutlich aktiver als die literaturbekannten Katalysatoren.

Bei der Testung von OG- CeO_2 in der Gasphasensynthese von DMC wurden den Flüssigphasenexperimenten äquivalente Einflüsse von Druck und Temperatur beobachtet. Die maximale Ausbeute an DMC fiel jedoch aufgrund der ungünstigeren Gleichgewichtskonzentrationen für die Reaktion in der Gasphase mit ca. 0,3 Ma.-% geringer aus. Anhand der Daten im kinetisch kontrollierten Regime konnte eine Aktivierungsenergie von $56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt werden. Der Unterschied zu den Aktivierungsenergien in den Flüssigphasenexperimenten wurde dabei durch steigende Aktivierungsenergien, welche durch die eingeschränkte Bewegungsfreiheit der Adsorbate mit steigendem Bedeckungsgrad bedingt sind, erklärt.^[163]

Zusätzlich zu dem Einfluss von Druck und Temperatur konnte in den Gasphasenexperimenten der Einfluss der Eduktzusammensetzung untersucht werden. Höhere Anteile an CO_2 im Feed begünstigten dabei den Umsatz von Methanol. Um die experimentellen Daten unter der Annahme idealen Verhaltens durch thermodynamische Berechnungen abbilden zu können, war es Mangels hinreichend genauer Literaturdaten nötig, einen Wert für die freie Standardbildungsenthalpie von gasförmigem DMC auf Basis der temperaturabhängigen Experimente zu schätzen. Der ermittelte Wert für $\Delta_f G^\ominus_{298\text{K}}(\text{DMC})$ von $-456,15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ liegt mit einer Abweichung von 0,8 % innerhalb der Fehlergrenze (5 %) des Literaturwertes aus AspenPlus[®]^[98] und war im Folgenden auch geeignet die Abhängigkeit von Druck und Eduktzusammensetzung zu beschreiben.

Da selbst unter optimalen Reaktionsbedingungen aufgrund der thermodynamisch limitierten Gleichgewichtsumsätze keine Steigerung der DMC-Ausbeute mehr möglich ist, musste Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Hierzu wurden im Rahmen dieser Arbeit chemische und physikalische Trocknungsmittel sowie Membranen eingesetzt. 2,2-Dimethoxymethan erwies sich dabei im Vergleich zu Trimethoxymethan als effektiveres Dehydratisierungsmittel. Mit dem Katalysator OG-3Al- CeO_2 wurden hierbei bei einer Reaktionstemperatur von 170°C die höchste spezifische Rate in dieser Arbeit von bis zu $4,5 \text{ g}_{\text{DMC}} \cdot \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ beobachtet. Jedoch nahm die spezifische Rate für die Bildung von DMC mit fortschreitender Reaktionszeit ab, wodurch sich nach sechsständiger Reaktionszeit bei einem Gehalt an DMC

von 3,6 Ma.-% (37 % Umsatz bezogen auf das Trocknungsmittel 2,2-Dimethoxypropan) kaum noch eine Steigerung der DMC-Ausbeute mit der Zeit beobachten ließ. Als mögliche Gründe hierfür wurden die zunehmende Bedeutung der Reaktion von DMC mit Wasser bei steigendem DMC-Gehalt sowie die Einstellung eines Gleichgewichts bei der Reaktion zwischen dem Dehydratisierungsreagenz mit Wasser identifiziert. Letztgenannter Aspekt kam besonders bei Verwendung von Molekularsieb unter Reaktionsbedingungen zum Tragen. Weder durch eine höhere Reaktionstemperatur (150 °C vs. 160°C) noch durch eine längere Reaktionszeit (8 h vs. 4 h) konnte in Vergleichsmessungen eine Steigerung der DMC-Ausbeute herbeigeführt werden. Die Erhöhung der Menge an Molekularsieb im Verhältnis zur eingesetzten Menge an Methanol hingegen ergab eine Steigerung der DMC-Ausbeute um 50 %, woraus sich schließen lässt, dass die Kapazität des Molekularsiebes aufgrund einer Gleichgewichtseinstellung in den zuvor genannten Versuchen erschöpft war. Um dennoch den Vorteil des regenerierbaren Dehydratisierungsreagenzes nutzen zu können, wurde Molekularsieb in einem gekühlten Kreislauf zur Entfernung des Wassers eingesetzt. Hierbei konnte mit einer nahezu konstanten spezifischen Rate von $0,3 \text{ g}_{\text{DMC}} \cdot \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ eine DMC-Ausbeute von ca. 3,3 % erreicht werden.

Um eine Gleichgewichtseinstellung der Reaktion des Dehydratisierungsmittels mit Wasser gänzlich auszuschließen und eine Regenerierung dessen unnötig zu machen, wurde Wasser in einem kontinuierlichen Gasphasenprozess mittels Membranen unter Reaktionsbedingungen entfernt. Zu diesem Zweck wurde eigens ein Membranreaktor entwickelt und aufgebaut, welcher die Testung von handelsüblichen Membranrohren mit einer Länge von 25 cm Länge und einem Außendurchmesser von 10 mm unter Gasphasenbedingungen erlaubt. Die Reaktionstemperatur, der retentatseitige und permeatseitige Druck als auch der Feed und das Verhältnis von Methanol zu CO_2 sowie permeatseitige Sweepgasstrom konnten hierbei frei eingestellt werden. Im Versuch wird der Katalysator dabei als lose Schüttung im Inneren des Membranrohres vorgelegt, um das Wasser am Ort der Reaktion entfernen zu können, wodurch der Katalysator stets nicht-Gleichgewichtsbedingungen ausgesetzt ist.

In den Versuchen erwiesen sich die HybSi[®]-Membran der Firma Pervatech sowie die Na-Zeolith-Membranen der Firma Beroplan und des IKTS als grundsätzlich geeignet, Wasser selektiv abzutrennen. Hierbei wurde eine Steigerung der DMC-Ausbeute gegenüber dem thermodynamischen Gleichgewicht von bis zu etwa 50 % erreicht. Jedoch bedeutet dies immer noch niedrige Ausbeuten an DMC von maximal 0,55 Ma.-%. Zudem waren die trennaktiven Schichten der Membranen unter Reaktionsbedingungen nicht stabil, was dazu führte, dass nach anfänglich gesteigerten DMC-Ausbeuten mangels einer selektiven Abtrennung von Wasser mit den Membranen der Firma Beroplan und Pervatech wieder lediglich thermodynamische Umsätze erreicht wurden. Die Membran des IKTS war bis zur

Beendigung der Versuche trennaktiv, zeigte jedoch bei deren Ausbau aus dem Reaktor wie auch die Na-Zeolithmembran der Firma Beroplan deutliche Ausblühungen auf der Außenseite der Membranen als Zeichen einer Schädigung der trennaktiven Schicht.

7 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten durch Optimierung der Reaktionsbedingungen, der Katalysatorpräparation und –formulierung hoch aktive Katalysatoren entwickelt und hohe spezifische DMC-Bildungsraten erreicht werden. Um nun auch hohe Ausbeuten an DMC generieren zu können, wurden verschiedenste Strategien zur Entfernung von Wasser erprobt. Jedoch ist jede dieser Strategien mit individuellen Vor- und Nachteilen behaftet. Beispielsweise haben sich chemische Dehydratisierungsmittel als sehr effektiv erwiesen, sind aber nur schwer oder gar nicht regenerierbar, was deren sinnvollen Einsatz in der Synthese von DMC an einen späteren Absatzmarkt für die hydratisierten Spezies bindet. Molekularsiebe sind zwar regenerierbar, aber weniger effektiv in der Entfernung von Wasser unter Reaktionsbedingungen. Eine alternative Trocknung in einem gekühlten Kreislauf bringt den Nachteil hoher Prozesskosten für das Kühlen vor und erneute Aufheizen nach Durchlaufen des Kreislaufes mit sich. Schwachpunkt der Abtrennung des Wassers über Membranen sind die geringen Standzeiten der Membranen.

Aus eben diesen Nachteilen ergeben sich Ansatzpunkte für weitere Innovationen. Beispielsweise könnten die Bedingungen zur Entfernung von Wasser mittels Molekularsiebe hinsichtlich der nötigen Energiekosten optimiert werden. Des Weiteren ist die Synthese von Membranen zur Abtrennung von Wasser ein recht junges Forschungsgebiet, weshalb in diesem Bereich ein großes Potential für weitere Verbesserungen zu erwarten ist.

Neben den Bemühungen zur Ausbeutensteigerung in der Carboxylierung von Methanol ist die Untersuchung des Mechanismus der CO₂-Aktivierung an Heterogenkatalysatoren ein Gebiet von generellem Interesse für die chemische Umsetzung von CO₂. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse und der daraus abgeleitete Mechanismus sind geeignet, um die Aktivitäten der Katalysatoren dieser Arbeit hinreichend zu erklären. Eine quantitative Erfassung der Defektkonzentrationen, eine Unterscheidung von möglichen Defekten und deren Bedeutung für ein kinetisches Modell wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht behandelt. Umfassende Charakterisierungen sowie eine DFT-basierte Untersuchung des Mechanismus könnten hierbei einen wesentlichen Beitrag zum besseren Verständnis molekularer Reaktionsabläufe und zur Validierung des vorgestellten Mechanismus leisten.

8 Literaturverzeichnis

- [1] *Press release No. 934*, World Meteorological Organization (WMO), **2011**.
- [2] *How Close Are We to the Two Degree Limit?*, Chief Scientists Office, United Nations Environment Programme, **2010**.
- [3] J. H. Meessen, H. Petersen, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 37, 3rd ed., Wiley-VCH, **2003**, 683.
- [4] M. Peters, B. Köhler, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, P. Markewitz, T. E. Müller, *ChemSusChem* **2011**, 4, 1216-1240. DOI: 10.1002/cssc.201000447
- [5] M. Mikkelsen, M. Jorgensen, F. C. Krebs, *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 43-81. DOI: 10.1039/B912904a
- [6] I. Omae, *Catal. Today* **2006**, 115, 33-52. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.02.024
- [7] P. Markewitz, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, J. Linssen, P. Zapp, R. Bongartz, A. Schreiber, T. E. Müller, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 7281-7305. DOI: 10.1039/C2EE03403D
- [8] Y. P. Patil, P. J. Tambade, S. R. Jagtap, B. M. Bhanage, *Front. Chem. Eng. Chin.* **2010**, 4, 213-235. DOI: 10.1007/s11705-009-0227-0
- [9] M. Aresta, A. Dibenedetto, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2003**, 211-260.
- [10] T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2365-2387. DOI: 10.1021/cr068357u
- [11] S. P. Mechnig, K. Jansen, *Bayer startet Pilotanlage für Kunststoff-Herstellung mit CO₂*, Bayer AG, Leverkusen, **2011**, 4.3.2011.
- [12] W. Leitner, T. E. Müller, C. Gürtler, *Bayer Magazine, Annual Report 2010 (Ed.: J. Schäfer)*, Bayer AG, Leverkusen, **2011**, 32-37.
- [13] P. Tundo, M. Selva, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 706-716. DOI: 10.1021/ar010076f
- [14] F. Rivetti, R. Paludetto, U. Romano, *US 5705673*, United States, **1998**.
- [15] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J. S. Gnanaraj, H.-J. Kim, *Electrochim. Acta* **2004**, 50, 247-254. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.01.090
- [16] D. Delledonne, F. Rivetti, U. Romano, *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, 221, 241-251. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00796-7
- [17] H. Babad, A. G. Zeiler, *Chem. Rev.* **1973**, 73, 75-91. DOI: 10.1021/cr60281a005
- [18] H.-J. Buysch, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [19] H. Miyazaki, Y. Shiomi, S. Fujitsu, K. Masunaga, H. Yanagisawa, *US Patent 4,384,133*, U. Industries, United States, **1983**.
- [20] K. M. Doya, Y. K. Kimizuka, *EP 638 541 A1*, Mitsubishi, **1993**.
- [21] D. Masaharu, K. Y. K. Kenicki, *US 5 489 702*, Mitsubishi, **1993**.
- [22] Dechema, VCI, *Positionspapier: Verwertung und Speicherung von CO₂* **2009**.
- [23] W. A. Hoffman, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 5209-5210. DOI: 10.1021/jo00147a037
- [24] S. Sakai, T. Fujinami, T. Yamada, S. Furusawa, *Nippon Kagaku Kaishi* **1975**, 10, 1789-1794.
- [25] N. Yamazaki, S. Nakahama, F. Higashi, *Rep. Asahi Glass Found. Ind. Technol.* **1978**, 33, 31.
- [26] J. Kizlink, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1993**, 58, 1399-1402. DOI: 10.1135/cccc19931399
- [27] J. Kizlink, I. Pastucha, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1994**, 59, 2116-2118. DOI: 10.1135/Cccc19942116
- [28] J. Kizlink, I. Pastucha, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1995**, 60, 687. DOI: 10.1135/cccc19950687
- [29] T. Sakakura, Y. Saito, M. Okano, J.-C. Choi, T. Sako, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7095-7096. DOI: 10.1021/jo980460z
- [30] T. Sakakura, J.-C. Choi, Y. Saito, T. Sako, *Polyhedron* **2000**, 19, 573-576. DOI: 10.1016/S0277-5387(99)00411-8
- [31] T. Sakakura, J.-C. Choi, Y. Saito, T. Masuda, T. Sako, T. Oriyama, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 4506-4508. DOI: 10.1021/Jo990155t
- [32] T. S. Zhao, Y. Z. Han, Y. H. Sun, *Fuel Process. Technol.* **2000**, 62, 187. DOI: 10.1016/S0378-3820(99)00118-6
- [33] D. Ballivet-Tkatchenko, O. Douteau, S. Stutzmann, *Organomet.* **2000**, 19, 4563-4567. DOI: 10.1021/om000397f

-
- [34] J.-C. Choi, L.-N. He, H. Yasuda, T. Sakakura, *Green Chem.* **2002**, *4*, 230-234. DOI: 10.1039/b200623p
- [35] M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Pastore, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3256-3261. DOI: 10.1021/ic020536g
- [36] A. Dibenedetto, C. Pastore, M. Aresta, *Catal. Today* **2006**, *115*, 88-94. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.02.026
- [37] D. Ballivet-Tkatchenko, T. Jerphagnon, R. Ligabue, L. Plasseraud, D. Poinso, *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *255*, 93-99. DOI: 10.1016/S0926-860X(03)00647-1
- [38] M. Aresta, A. Dibenedetto, Fracchiolla Elisabetta, Giannoccaro Potenzo, Pastore Carlo, Pápai Imre, Schubert Gábor, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6177 - 6186. DOI: 10.1021/jo050392y
- [39] J. C. Choi, K. Kohno, Y. Ohshima, H. Yasuda, T. Sakakura, *Catal. Commun.*, **2008**, *9*, 1630-1633. DOI: 10.1016/j.catcom.2008.01.013
- [40] M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Pastore, I. Pápai, G. Schubert, *Top. Catal.* **2006**, *40*, 71-81. DOI: 10.1007/s11244-006-0109-3
- [41] N. S. Isaacs, B. O'Sullivan, C. Verhaelen, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 11949-11956. DOI: 10.1016/S0040-4020(99)00693-6
- [42] D. Yuan, C. Yan, B. Lu, H. Wang, C. Zhong, Q. Cai, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 2912-2915. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.11.006
- [43] C. Yan, B. Lu, X. Wang, J. Zhao, Q. Cai, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2011**, *86*, 1413-1417. DOI: 10.1002/jctb.2647
- [44] M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Pastore, A. Angelini, B. Aresta, I. Pápai, *J. Catal.* **2010**, *269*, 44-52. DOI: 10.1016/j.jcat.2009.10.014
- [45] M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Pastore, C. Cuocci, B. Aresta, S. Cometa, E. De Giglio, *Catal. Today* **2008**, *137*, 125-131. DOI: 10.1016/j.cattod.2008.04.043
- [46] S. Fang, K. Fujimoto, *Appl. Catal. A Gen.* **1996**, *142*, L1-L3. DOI: 10.1016/0926-860x(96)00081-6
- [47] L. A. Allaoui, A. Aouissi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *259*, 281-285. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.06.034
- [48] A. Aouissi, Z. A. Al-Othman, A. Al-Amro, *Int. J. Mol. Sci.* **2010**, *11*, 1343-1351. DOI: 10.3390/ijms11041343
- [49] A. Aouissi, S. S. Al-Deyab, A. Al-Owais, A. Al-Amro, *Int. J. Mol. Sci.* **2010**, *11*, 2770-2779. DOI: 10.3390/ijms11072770
- [50] K. W. La, J. C. Jung, H. Kim, S.-H. Baeck, I. K. Song, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *269*, 41-45. DOI: 10.1016/j.molcata.2007.01.006
- [51] C. Jiang, Y. Guo, C. Wang, C. Hu, Y. Wu, E. Wang, *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *256* 203-212. DOI: 10.1021/jp8054087
- [52] C. Jiang, Y. Guo, C. Wang, C. Hu, Y. Wu, E. Wang, *Appl. Catal. A Gen* **2003**, *256*, 203-212.
- [53] Y. C. Sharma, B. Singh, J. Korstad, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **2011**, *5*, 69-92. DOI: 10.1002/bbb.253
- [54] M. J. Janik, K. A. Campbell, B. B. Bardin, R. J. Davis, M. Neurock, *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *256*, 51-68. DOI: 10.1016/S0926-860X(03)00388-0
- [55] J. Bian, M. Xiao, S.-J. Wang, Y.-X. Lu, Y.-Z. Meng, *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 7188-7196. DOI: 10.1016/j.cej.2008.11.006
- [56] X. L. Wu, Y. Z. Meng, M. Xiao, Y. X. Lu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *249*, 93-97. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.01.007
- [57] X. J. Wang, M. Xiao, S. J. Wang, Y. X. Lu, Y. Z. Meng, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *278*, 92-96. DOI: 10.1016/j.molcata.2007.08.028
- [58] C.-F. Li, S.-H. Zhong, *Catal. Today* **2003**, *82*, 83-90. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00205-0
- [59] K. Almusaiteer, *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1127-1131. DOI: 10.1016/j.catcom.2009.01.012
- [60] K. T. Jung, A. T. Bell, *Top. Catal.* **2002**, *20*, 97-105. DOI: 10.1023/A:1016307617328
- [61] K. T. Jung, A. T. Bell, *J. Catal.* **2001**, *204*, 339-347 DOI: 10.1006/jcat.2001.3411
- [62] K. Tomishige, T. Sakai, Y. Ikeda, K. Fujimoto, *Mol. Biol. Cell.* **1999**, *58*, 225-229.
- [63] S. Xie, A. T. Bell, *Catal. Lett.* **2000**, *70* 137-143. DOI: 10.1023/A:1018837317910
- [64] Y. Yoshida, Y. Arai, S. Kado, K. Kunimori, K. Tomishige, *Catal. Today* **2006**, *115*, 95-101. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.02.027
- [65] K. Tomishige, K. Kunimori, *Appl. Catal. A Gen.* **2002**, *237*, 103-109. DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00322-8
- [66] H.-J. Lee, S.-Y. Park, I.-K. Song, J.-C. Jung, *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 531-537. DOI: 10.1007/s10562-010-0544-4

- [67] Z.-F. Zhang, Z.-W. Liu, J. Lu, Z.-T. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 1981-1988. DOI: 10.1021/ie102017j
- [68] K. Tomishige, Y. Furusawa, Y. Ikeda, M. Asadullah, K. Fujimoto, *Catal. Lett.* **2001**, *76*, 71-74. DOI: 10.1023/A:1016711722721
- [69] Z.-F. Zhang, Z.-T. Liu, Z.-W. Liu, J. Lu, *Catal. Lett.* **2008**, *129*, 428-436. DOI: 10.1007/s10562-008-9816-7
- [70] K.-I. Fukui, S. Takakusagi, R. Tero, M. Aizawa, Y. Namai, Y. Iwasawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5349-5359. DOI: 10.1039/B307879E
- [71] K. Tomishige, Y. Ikeda, T. Sakaihorii, K. Fujimoto, *J. Catal.* **2000**, *192*, 355-362. DOI: 10.1006/jcat.2000.2854
- [72] X. Yin, J. R. Moss, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 27-59. DOI: 10.1016/S0010-8545(98)00171-4
- [73] D. A. Palmer, R. V. Eldik, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 651-731. DOI: 10.1021/cr00058a004
- [74] W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 257-284. DOI: 10.1016/0010-8545(95)01226-5
- [75] D. H. Gibson, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-186*, 335-355. DOI: 10.1016/S0010-8545(99)00021-1
- [76] D. H. Gibson, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2063-2096. DOI: 10.1021/cr940212c
- [77] A. Behr, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 681-698. DOI: 10.1002/ange.19881000507
- [78] M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8662-8690. DOI: 10.1002/ange.201102010
- [79] M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.* **2007**, 2975-2992. DOI: 10.1039/B700658F
- [80] K. Pokrovski, K. T. Jung, A. T. Bell, *Langmuir* **2001**, *17*, 4297-4303. DOI: 10.1021/la001723z
- [81] K. T. Jung, A. T. Bell, *Catal. Lett.* **2002**, *80*, 63-68. DOI: 10.1023/A:1015326726898
- [82] Y. Ikeda, M. Asadullah, K. Fujimoto, K. Tomishige, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10653-10658. DOI: 10.1021/jp0121522
- [83] A. Dibenedetto, M. Aresta, P. Giannoccaro, C. Pastore, I. Pápai, G. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 908-913. DOI: 10.1002/ejic.200500622
- [84] V. Eta, P. Maeki-Arvela, E. Salminen, T. Salmi, D. Y. Murzin, J.-P. Mikkola, *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 1254-1261. DOI: 10.1007/s10562-011-0666-3
- [85] F. J. El, L. Hilaire, M. Romeo, N. F. Le, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1995**, *73*, 89-103.
- [86] Q. Cai, B. Lu, L. Guo, Y. Shan, *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 605-609. DOI: 10.1016/j.catcom.2008.11.002
- [87] F. Bustamante, A. F. Orrego, S. Villegas, A. L. Villa, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 8945-8956. DOI: 10.1021/ie300017r
- [88] Y. Chang, T. Jiang, B. Han, Z. Liu, W. Wu, L. Gao, J. Li, H. Gao, G. Zhao, J. Huang, *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, *263*, 179-186. DOI: 10.1016/j.apcata.2003.12.012
- [89] A. Vatani, M. Mehrpooya, F. Gharagheizi, *Int. J. Mol. Sci.* **2007**, *8*, 407-432. DOI: 10.3390/i8050407
- [90] Design Institute for Physical Properties Research (DIPPR), American Institute of Chemical Engineers, Project 801, **2006**.
- [91] S. P. Verevkin, V. N. Emelyanenko, S. A. Kozlova, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10667-10673. DOI: 10.1021/jp8024705
- [92] Aspen Plus®, Datenbank APV71Pure22.
- [93] H. J. Hofmann, A. Brandner, P. Claus, *Chem. Eng. Tech.* **2012**, *35*, 2140-2146. DOI: 10.1002/ceat.201200475
- [94] H. J. Hofmann, A. Brandner, P. Claus, *Chem. Ing. Tech.* **2011**, *83*, 1711-1719. DOI: 10.1002/cite.201100076
- [95] Q. Cai, C. Jin, B. Lu, H. Tangbo, Y. Shan, *Catal. Lett.* **2005**, *103*, 225-228. DOI: 10.1007/s10562-005-7158-2
- [96] Z. Hou, B. Han, Z. Liu, T. Jiang, G. Yang, *Green Chem.* **2002**, *4*, 467-471. DOI: 10.1039/b203083g
- [97] V. Eta, P. Maki-Arvela, A.-R. Leino, K. Kordas, T. Salmi, D. Y. Murzin, J.-P. Mikkola, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 9609-9617. DOI: 10.1021/ie1012147
- [98] V. Eta, P. Maeki-Arvela, J. Waerna, T. Salmi, J.-P. Mikkola, D. Y. Murzin, *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *404*, 39-46. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.07.004
- [99] Q. Jiang, Y. Yang, *Catal. Lett.* **2004**, *95*, 127-133. DOI: 10.1023/B:Catl.0000027285.38036.12

-
- [100] Y. Li, X. Q. Zhao, Y. J. Wang, *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *279*, 205-208. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.10.030
- [101] J.-Q. Wang, J. Sun, C.-Y. Shi, W.-G. Cheng, X.-P. Zhang, S.-J. Zhang, *Green Chem.* **2011**, *13*, 3213-3217. DOI: 10.1039/C1GC15812K
- [102] B. M. Bhanage, S.-i. Fujita, Y. Ikushima, M. Arai, *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *219*, 259-266. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00698-6
- [103] M. Honda, A. Suzuki, B. Noorjahan, K.-i. Fujimoto, K. Suzuki, K. Tomishige, *Chem. Commun.* **2009**, 4596-4598. DOI: 10.1039/B909610h
- [104] S. T. Hong, H. S. Park, Lim Jong Sung, Lee Youn-Woo, Anpo Masakazu, Kim Jae-Duck, *Res. Chem. Intermed.* **2006**, *32*, 737-747. DOI: 10.1163/156856706778606552
- [105] H. Wang, B. Lu, Cai Qing Hai, Wu Feng, Shan Yong Kui, *Chin. Chem. Lett.* **2005**, *16*, 1267-1270.
- [106] Z.-f. Zhang, J.-g. Chen, W.-b. Guo, Z.-t. Liu, *Tianranqi Huagong* **2006**, *31*, 66-70.
- [107] H. Chen, S. Wang, M. Xiao, D. Han, Y. Lu, Y. Meng, *Chin. J. Chem. Eng.* **2012**, *20*, 906-913. DOI: 10.1016/S1004-9541(12)60417-0
- [108] R. M. Waldburger, F. Widmer, *Chem. Eng. Technol.* **1996**, *19*, 117-126. DOI: 10.1002/ceat.270190205
- [109] A. Basile, F. Gallucci, *Membranes for Membrane Reactors: Preparation, Optimization and Selection*, John Wiley & sons, **2011**.
- [110] E. M. Mason, A. P. Malinauskas, R. B. Evans, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 199-3126. DOI: 10.1063/1.1841191
- [111] R. Taylor, R. Krishna, *Multicomponent Mass Transfer*, Wiley, **1993**.
- [112] C. Hamel, PhD Thesis, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg (Magdeburg), **2007**.
- [113] K. Murphy, *Prism Membranes*, Air Products and Chemicals, Inc., St. Louis, MO.
- [114] X. Dong, Y. S. Lin, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1196-1198. DOI: 10.1039/c2cc38512k
- [115] W. Won, X. Feng, D. Lawless, *J. Membr. Sci.* **2002**, *209*, 493-508. DOI: 10.1016/S0376-7388(02)00367-8
- [116] J. E. ten Elshof, C. R. Abadal, J. Sekulic, S. R. Chowdhury, D. H. A. Blank, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *65*, 197-208. DOI: 10.1016/j.micromeso.2003.08.010
- [117] W. Won, X. Feng, D. Lawless, *Sep. Purif. Technol.* **2003**, *31*, 129-140. DOI: 10.1016/S1383-5866(02)00176-4
- [118] E. E. McLeary, J. C. Jansen, F. Kapteijn, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *90*, 198-220. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.10.050
- [119] H. M. v. Veen, P. P. A. C. Pex, *Silica based membranes for water or methanol separation from organics*, ECN Energy Efficiency in Industry; ECN report number: ECN-RX--06-023, **2006**.
- [120] H. M. v. Veen, M. D. A. Rietkerka, D. P. Shanahana, M. M. A. v. Tuela, R. Kreitera, H. L. Castricum, J. E. t. Elshof, J. F. Vente, *J. Membr. Sci.* **2011**, *380*, 124-131. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.06.040
- [121] A. Sah, H. L. Castricum, J. F. Vente, D. H. A. Blank, J. E. Ten Elshof, *WO2007081212*, **2007**.
- [122] H. L. Castricum, A. Sah, R. Kreiter, D. H. A. Blank, J. F. Vente, a. J. E. t. Elshof, *Chem. Commun.* **2008**, *9*, 1103-1105. DOI: 10.1039/b718082a
- [123] K. Ohlrogge, K. Ebert, *Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- [124] A. K. Pabby, S. S. H. Rizvi, A. M. Sastre, *Handbook of Membrane Separations*, CRC Press, **2009**.
- [125] R. Vermerris, *Membrane enhanced conversion of methanol and carbon dioxide into dimethyl carbonate*, Technische Universiteit Eindhoven, Fac. Scheikundige Technologie, **2005**.
- [126] T. A. Peters, PhD Thesis, Technische Universiteit Eindhoven (Eindhoven), **2006**.
- [127] A. Bienholz, F. Schwab, P. Claus, *Green Chem.* **2010**, *12*, 290-295. DOI: 10.1039/b914523k
- [128] M. P. Pechini, *US 3330697*, **1967**.
- [129] Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B Environ.* **2000**, *27*, 179-191. DOI: 10.1016/S0926-3373(00)00147-8
- [130] S. Ghosh, D. Divya, K. Remani, T. Sreeremya, *J. Nanopart. Res.* **2010**, *12*, 1905-1911. DOI: 10.1007/s11051-009-9753-4
- [131] S. Bhogeswararao, D. Srinivas, *Catal. Lett.* **2010**, *140*, 55-64. DOI: 10.1007/s10562-010-0423-z
- [132] D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *J. Catal.* **1998**, *178*, 299-308. DOI: 10.1006/jcat.1998.2152
-

-
- [133] J. Wei, Z. Yang, Y. Yang, H. Wei, *Cryst. Res. Technol.* **2011**, *46*, 201-204. DOI: 10.1002/crat.201000479
- [134] R. Si, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2884-2887. DOI: 10.1002/anie.200705828
- [135] M. Fehlings, A. Drochner, K. Krauss, H. Vogel, R. Suettinger, H. Hibst, *DE Patent 19 910 291*, **2000**.
- [136] A. Drochner, M. Symalla, H. Vogel, *Bunsenmagazin* **2008**, *1*, 10-23.
- [137] J. Hohmeyer, PhD Thesis, Technische Universität Darmstadt **2009**.
- [138] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Catal. Today* **2009**, *148*, 323-328. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.07.090
- [139] E. Moretti, L. Storaro, A. Talon, M. Lenarda, P. Riello, R. Frattini, M. d. V. M. d. Yuso, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, F. Ternero, A. Caballero, J. P. Holgado, *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *102*, 627-637. DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.01.004
- [140] E. Finocchio, M. Daturi, C. Binet, J. C. Lavalley, G. Blanchard, *Catal. Today* **1999**, *52*, 53-63. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00062-0
- [141] M. Daturi, C. Binet, J. C. Lavalley, G. Blanchard, *Surf. Interface Anal.* **2000**, *30*, 273-277. DOI: 10.1002/1096-9918(200008)30:1<273::AID-SIA715>3.0.CO;2-G
- [142] M. Daturi, C. Binet, J.-C. Lavalley, A. Galtayriesb, R. Sporken, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *24*, 5717-5724. DOI: 10.1039/A905758G
- [143] R. E. Dickerson, H. B. Gray, M. Y. Darensbourg, *Prinzipien der Chemie*, de Gruyter; zweite Auflage, Berlin; New York, **1988**, 445-447.
- [144] C. Binet, M. Daturi, *Catal. Today* **2001**, *70*, 155-167. DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00415-1
- [145] S. A. Kirillov, P. E. Tsiakaras, I. V. Romanova, *J. Mol. Struct.* **2003**, *651-653*, 365-370. DOI: 10.1016/S0022-2860(03)00127-3
- [146] S. Rousseau, O. Marie, P. Bazin, M. Daturi, S. Verdier, a. V. Harlé, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10832-10841. DOI: 10.1021/ja1028809
- [147] B. Azambre, L. Zenbourny, J. V. Weber, P. Burg, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 4570-4581. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.02.049
- [148] M. N. Piancastelli, M. K. Kelly, G. Margaritondo, J. Anderson, D. J. Frankel, G. J. Lapeyre, *Phys. Rev. B* **1985**, *32*, 2351-2355. DOI: 10.1103/PhysRevB.32.2351
- [149] D. A. Long, E. L. Thomas, *Trans. Faraday Soc.* **1963**, *59*, 783-791. DOI: 10.1039/TF9635900783
- [150] F. Ouyang, A. Nakayama, K. Tabada, E. Suzuki, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2012 - 2018. DOI: 10.1021/jp992970i
- [151] M. I. Zaki, M. A. Hasan, L. Pasupulety, *Langmuir* **2001**, *17*, 768 - 774. DOI: 10.1021/la000976p
- [152] M. W. Urban, *Vibrational Spectroscopy of Molecules and Macromolecules on Surfaces*, John Wiley & Sons, New York, **1993**.
- [153] G. R. Rao, H. R. Sahu, *Proc. Indian Acad. Sci., Chem. Sci.* **2001**, *113*, 651-658. DOI: 10.1007/BF02708797
- [154] A. Rakai, A. Bensalem, J. C. Muller, D. Tessier, F. Bozon-Verduraz, *New frontiers in catalysis,, Vol. Proc. 10th Int. Cong. Catal.* (Ed.: Elsevier), Elsevier, Amsterdam, **1992**, 1875.
- [155] A. Bensalem, J. C. Muller, F. Bozon-Verduraz, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 153. DOI: 10.1039/FT9928800153
- [156] A. Bensalem, F. Bozon-Verduraz, M. Delamar, G. Bugli, *Appl. Catal. A Gen.* **1995**, *121*, 81. DOI: 10.1016/0926-860X(95)85012-0
- [157] M. I. Zaki, G. A. M. Hussein, S. A. A. Mansour, H. M. Ismail, G. A. H. Mekhemer, *Colloids Surf., A* **1997**, *127*, 47. DOI: 10.1016/S0927-7757(96)03943-X
- [158] C. Binet, A. Badri, J.-C. Lavalley, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6392-6398. DOI: 10.1021/j100076a025
- [159] R. Goedecke, *Fluidverfahrenstechnik*, Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, **2006**, 847 ff.
- [160] K. G. Kanade, B. B. Kale, R. C. Aiyer, B. K. Das, *Mat. Res. Bull.* **2006**, *41*, 590-600. DOI: 10.1016/j.materresbull.2005.09.002
- [161] P. Kern, Dissertation Thesis, TU Darmstadt **2011**.
- [162] V. E. Henrich, P. A. Cox, *The surface science of metal oxides*, Cambridge University Press, **1996**, 305.
-

-
- [163] M. C. Tringides, *Surface Diffusion: Atomistic and Collective Processes*, Springer; North Atlantic Treaty Organization; Scientific Affairs Division, **1997**, p. 501
- [164] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515. DOI: 10.1021/jo971176v
- [165] Y. Paik, S.-S. Kim, O. H. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 94-96. DOI: 10.1002/anie.200703190
- [166] F. Esch, S. Fabris, L. Zhou, T. Montini, C. Africh, P. Fornasiero, G. Comelli, R. Rosei, *Science* **2005**, *309*, 752-755. DOI: 10.1126/science.1111568
- [167] J. Conesa, *Surf. Sci.* **1995**, *339*, 337-352. DOI: 10.1016/0039-6028(95)00595-1
- [168] Y. Namai, K.-I. Fukui, Y. Iwasawa, *Catal. Today* **2003**, *85*, 79-91. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00377-8
- [169] Y. Namai, K.-i. Fukui, Y. Iwasawa, *Nanotechnology* **2004**, *15*, 49-54. DOI: 10.1088/0957-4484/15/2/011
- [170] A. Bueno-Lopez, K. Krishna, M. Makkee, *Appl. Catal. A* **2008**, *342*, 144-149. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.03.013
- [171] D. Martin, D. Duprez, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9429-9438.
- [172] S. S. Assonov, C. A. M. Brenninkmeijer, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2001**, *15*, 2426-2437. DOI: 10.1002/rcm.529
- [173] A. Aouissi, A. W. Apblett, Z. A. Al-Othman, A. Al-Amro, *Transition Met. Chem.* **2010**, *35*, 927-931. DOI: 10.1007/s11243-010-9413-7
- [174] M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Nocito, C. Pastore, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3215-3220. DOI: 10.1016/j.ica.2007.11.005
- [175] H. J. Lee, W. Joe, I. K. Song, *Korean J. Chem. Eng.* **2012**, *29*, 317-322. DOI: 10.1007/s11814-011-0185-3

A Anhang

A.1 Literaturdaten

Tabelle 13: Übersicht der in der Literatur verwendeten Heterogenkatalysatoren.

Autor	Jahr	Katalysator	P _{CO2} bar	V _{MeOH} mL	n _{MeOH} :n _{CO2}	T °C	V _{Reaktor} mL	m _{Kat} g	Zeit h	X %	S %	Y %	Y Ma ₂ -%	Spezifische Rate g _{DMC} ·g _{Kat} ⁻¹ ·h ⁻¹
Aouissi ^[49]	2010	Fe _{1,5} PMo ₁₂ O ₄₀	2,5	20		80	250	0,1	5	0,18	24 ³			0,019
		Co _{1,5} PMo ₁₂ O ₄₀								0,51	54 ³			0,124
		Fe _{1,5} PW ₁₂ O ₄₀								0,51	62 ²			0,142
		Co _{1,5} PW ₁₂ O ₄₀								1,53	69 ²			0,475
Aouissi ^[173]	2010	Co _{1,5} PW ₁₂ O ₄₀	2,5	20		80	250	0,1	5	1,53	69 ²		1,06	0,475
		Fe _{1,5} PW ₁₂ O ₄₀								0,51	62 ²		0,31	0,142
		Cu _{1,5} PW ₁₂ O ₄₀								0,07	12 ²		0,01	0,004
		Zn _{1,5} PW ₁₂ O ₄₀								0,04	14 ²		0,01	0,003
		Co _{1,5} PW ₁₂ O ₄₀								3,73	65 ²		2,43	1,091
Aresta ^[45]	2008	Al(OH) ₃	50	4		135	10	0,1	3	0,051				0,008
		CeSO ₄								0,095				0,014
		Ce ₂ O ₃								0				0
		Al ₂ O ₃ SiO ₂								0				0
		La ₂ O ₃								0,001				0
		KTiNbO ₅								0,001				0
		CeO ₂ sint.								0,352				0,053
		Al ₂ O ₃ -CeO ₂ (n _{Al} : n _{Ce} = 3%)	C650 2 h							0,400				0,054
		Al ₂ O ₃ -CeO ₂ (n _{Al} : n _{Ce} = 3%)								0,425				0,064
		Al ₂ O ₃ -CeO ₂ (n _{Al} : n _{Ce} = 10%)								0,243				0,036
		Al ₂ O ₃ -CeO ₂ (n _{Al} : n _{Ce} = 10%)								0,423				0,063
		Al ₂ O ₃ -CeO ₂ (n _{Al} : n _{Ce} = 20%)								0,207				0,031
		Al ₂ O ₃ -CeO ₂ (n _{Al} : n _{Ce} = 20%)								0,325				0,049
		Fe ₂ O ₃ -CeO ₂ (n _{Fe} : n _{Ce} = 1%)								0,101				0,015
		Fe ₂ O ₃ -CeO ₂ (n _{Fe} : n _{Ce} = 3%)								0,314				0,047
		Fe ₂ O ₃ -CeO ₂ (n _{Fe} : n _{Ce} = 7%)								0,448				0,067
		PS-C ₆ H ₄ -CH ₂ CH ₂ Sn(Bu ^h)(OMe) ₂											0,12	0,003

¹ Dimethylether als Hauptnebenprodukt; ² Hauptnebenprodukt ist Dimethoxymethan, ³ Methylether ist Hauptnebenprodukt, ⁴ Selektivität definiert als n_{DMC}/n_{Produkte}

Fortsetzung Tabelle 13: Übersicht der in der Literatur verwendeten Heterogenkatalysatoren.

Autor	Jahr	Katalysator	p _{CO2} bar	V _{MeOH} mL	n _{MeOH} :n _{CO2}	T °C	V _{Reaktor} mL	m _{kat.} g	Zeit h	X %	S %	Y %	Y Ma.-%	Spezifische Rate g _{DMC} ·g _{kat.} ⁻¹ ·h ⁻¹
Bian ^[55] (konti) ⁵	2009	(Cu,Ni)-Oxid(0 Ma.-%)/Graphit (2Cu,1Ni)-Oxid(15 Ma.-%)/Graphit (2Cu,1Ni)-Oxid(20 Ma.-%)/Graphit (2Cu,1Ni)-Oxid(25 Ma.-%)/Graphit (1Cu,1Ni)-Oxid(20 Ma.-%)/Graphit (3Cu,1Ni)-Oxid(20 Ma.-%)/Graphit	12		2	100		1,000		0	-			
										8,96 10,13 9,24 6,60 9,22	90 ⁴ 90 ⁴ 88 ⁴ 88 ⁴ 87 ⁴	8,1 9,1 8,1 5,8 8,0		
Fang ^[46]	1996	Li ₂ CO ₃ [*] Na ₂ CO ₃ [*] K ₂ CO ₃ [*] K ₂ CO ₃ ^{5*} K ₂ CO ₃ ² Cs ₂ CO ₃ [*] MgCO ₃ [*] K ₃ PO ₄ [*] KH ₂ PO ₄	50 (RT)	7,68	0,96	100	70	je 3 mmol	2		1 1 1 1 1 1 1 1	1,4 9,8 12,4 3,3 n.d. 9,0 n.d. 8,0 n.d.		
Ikeda ^[82]	2001	H ₃ PO ₄ /ZrO ₂ (P:Zr = 0,025)	40 (RT)	7,625		110- 170	70	0,5	2	0,44	100			0,075
Isaacs ^[41]	1999	K ₂ CO ₃ + MeI		2,48		100		0,0207	20	1,95				2,628
Jiang ^[52]	2003	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ (23Ma.-%)/ZrO ₂	40	5,6	0,8	100	35	0,217	3,5	4,0	100		5,6	0,335
La ^[50]	2007	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ (15Ma.-%)/Ce _x Ti _{1-x} O ₂ (x= 0,1)	50	8		170	100	0,5	12	5 ^M	100			
Lee ^[66, 175]	2012	Ga ₂ O ₃ (5Ma.-%)/Ce _{0,6} Zr _{0,4} O ₂	60	30		170	75	0,7	3	0,448 ^M	100			
Tomishige ^[62]	1999	ZrO ₂ (C400)	50 RT	7,625	0,96	160	70	0,5	2	0,3	100			0,025
		ZrO ₂ (kommerziell)								0,22	100			0,019
		SiO ₂								n.d.	-			-
		Al ₂ O ₃								0,11	0 ¹			-
		TiO ₂								0,16	0 ¹			-
		H-ZSM5								72,1	0 ¹			-
		H-USY								11,3	0 ¹			-
		H-mordenite								11,6	0 ¹			-
		ZnO								n.d.	-			-
		MoO ₃								n.d.	-			-
		Bi ₂ O ₃								n.d.	-			-

¹ Dimethylether als Hauptnebenprodukt; ² Hauptnebenprodukt ist Dimethoxymethan, ³ Methylformiat ist Hauptnebenprodukt, ⁴ Selektivität definiert als n_{DMC}/n_{Produkte}; ⁵ keine Angabe zum Volumenfluss; ⁶ ohne CO₂; *Zusatz von Methyljodid.

Fortsetzung Tabelle 13: Übersicht der in der Literatur verwendeten Heterogenkatalysatoren.

Autor	Jahr	Katalysator	p _{CO2} bar	V _{MeOH} mL	n _{MeOH} :n _{CO2}	T °C	V _{Reaktor} mL	m _{Kat.} g	Zeit h	X %	S %	Y %	Y Ma.-%	Spezifische Rate g _{DMC} ·g _{Kat.} ⁻¹ ·h ⁻¹
Tomishige ^[68]	2001	(Ce _x /Zr _{1-x})O ₂ ; x = 0,2	60	7,625	0,96	110	70	0,5	2	0,74	100			0,063
			120		0,384				2	0,92				0,079
			210		0,192				2	1,01				0,087
			60		0,96				16	0,81				0,009
			120		0,384				16	1,15				0,012
Tomishige ^[65]	2002	(Ce _x /Zr _{1-x})O ₂ ; x = 0 x = 0,2 x = 0,33 x = 0,5 x = 1	210		0,192				16	1,67				0,018
			210		0,192			1,5	16	1,67				0,018
			60	7,625	0,96	110	70	0,5	2	0,00	100			0,000
										0,71				0,061
										0,73				0,063
Wu ^[56-57] (konti)	2006	Cu-Ni/VSO (Produkte in deionisiertem Wasser adsorbiert)	2-9		2	100								
						125		0,5			88 ²	0,4		
						150					87 ²	1,4		
						175					86 ²	2,0		
						200					70 ²	2,4		
Yoshida ^[64]	2006	CeO ₂ –HighSurface: C600°C	60	8	1	110	70		2	0,05	100			0,225
						110		0,01						0,171
						130		0,10		0,38				1,080
						130		0,01		0,24				0,297
						150		0,10		0,66				2,115
Zhang ^[69]	2009	Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ (S-1273)	200	10		150		0,01		0,47				0,293
						170		0,10		0,65				2,790
						170		0,01		0,62				0,279
						80	100	0,10	24	0,62				0,004
						100		0,50		0,44	100			0,013
Zhang ^[67]	2011	Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	200	10		120				1,10				0,010
						140				1,00				0,009
						160				0,96				0,009
						100	100	0,5	24	1,40	100			0,013
						100	100	0,5	24	2,40	100			0,017

¹ Dimethylether als Hauptnebenprodukt; ² Hauptnebenprodukt ist Dimethoxymethan; ³ Methylformiat ist Hauptnebenprodukt; ⁴ Selektivität definiert als n_{DMC}/n_{Produkte}

A.2 Katalysatorpreparation

A.2.1 Fällungssynthesen

A.2.1.1 Synthese von monodispersen Nanokristallen nach Ghosh et al.^[130]

Nach Ghosh et al.^[130] wurden zu 10,2 mL wässriger Ammoniaklösung (25 %) innerhalb von einer Minute unter Rühren 174,6 mL einer wässrigen Cernitrathexahydratlösung ($50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) getropft und für zwei Stunden gerührt. Dabei färbte sich die Lösung erst rostbraun und nach einigen Minuten lila. Nach vollendeter Rührzeit hatte sich ein gelber Niederschlag gebildet, welcher abzentrifugiert und mit etwa 100 mL Wasser sowie 50 mL Ethanol gewaschen wurde. Anschließend wurde der Rückstand für 12 Stunden bei 60°C im Vakuum getrocknet und unter einem Luftstrom von $25 \text{ mL} \cdot \text{Min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$ mit $5^\circ\text{C} \cdot \text{Min}^{-1}$ auf 600°C aufgeheizt und für eine Stunde bei dieser Temperatur kalziniert. Der fertige Katalysator erhielt die Nummer KAB147.

A.2.1.2 Synthese von Ceroxid nach Bhogeswararao et al. bei pH 10.^[131]

Nach Bhogeswararao et al. wurden 86,5 mL einer wässrigen Cernitrathexahydratlösung ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) unter Rühren portionsweise zu 514,88 mL 0,1M-Natronlauge bei 80°C und einem pH-Wert von 10 gegeben und für 6 Stunden bei 80°C gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der grau-gelbe Feststoff abfiltriert und solange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat einen pH-Wert von 7 erreicht hatte (etwa 150 mL). Der Feststoff wurde an der Luft getrocknet und unter einem Luftstrom von $25 \text{ mL} \cdot \text{Min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$ mit $100^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ auf 450°C erhitzt und für 2,5 h kalziniert (KAB151) und ein weiteres Mal bei 600°C für vier Stunden kalziniert (KAB162).

A.2.1.3 Synthese von Ceroxid durch Fällung von Cernitrathexahydrat mit Ammoniak und Wasserstoffperoxid.

Zu 600 mL einer Lösung von Cernitrathexahydrat (7,5689 g) und Milchsäure (6,2800 g) bzw. Maleinsäure (3,6417 g) wurde innerhalb von 30 Minuten ein Gemisch aus 50 mL 25%iger Ammoniaklösung, 3 mL Wasserstoffperoxid und 100 mL Wasser zugetropft. Der bei der Zugabe ausfallende orangene Feststoff änderte nach kurzer Zeit eine Farbe in Gelb und wurde nach etwa 15 Minuten wieder orange (Abbildung 68). Nach zweistündigem Rühren wurde der Feststoff abfiltriert und mit etwa 200 mL Wasser und anschließend mit etwa 100 mL Ethanol gewaschen. Der orangefarbene Rückstand wurde getrocknet und unter einem Luftstrom von $25 \text{ mL} \cdot \text{Min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$ mit $5^\circ\text{C} \cdot \text{Min}^{-1}$ auf 400°C aufgeheizt und für vier Stunden bei dieser Temperatur kalziniert. Ein Teil der resultierenden Katalysatoren KAB152 (mit Milchsäure) und KAB153 (mit Maleinsäure) wurden erneut mit $100^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ auf 600°C

aufgeheizt und vier Stunden kalziniert. Die daraus resultierenden Katalysatoren wurden mit KAB163 bzw. KAB164 bezeichnet.



Abbildung 68: Reaktionsgemisch von KAB152 beim Zutropfen der ammoniakalischen Wasserstoffperoxidlösung.

A.2.1.4 Synthese von High-Surface-Ceroxid nach Terribile et al. mit Cetyltrimethylammoniumbromid.^[132]

In einem Becherglas wurden 140,7 mL einer wässrigen Lösung von Cerchloridheptahydrat (2,8642 g; 11,6 mMol) sowie Cetyltrimethylammoniumbromid (3,3881 g; 9,3 mMol) vorgelegt innerhalb von 2,5 Stunden 63,9 mL einer 25%igen Ammoniaklösung zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch lila färbte (siehe Abbildung 69). Nach einstündigem Rühren wurde das Gemisch das Reaktionsgemisch mit nun gelbem Niederschlag auf 90 °C aufgeheizt und weitere 76 Stunden gerührt. Anschließend wurde der gelbliche Feststoff abfiltriert und mit 250 mL Wasser sowie 250 mL Aceton gewaschen. Der Rückstand wurde an der Luft getrocknet und unter einem Luftstrom von $25 \text{ mL} \cdot \text{Min}^{-1} \cdot g_{\text{Kat}}^{-1}$ mit $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{Min}^{-1}$ auf 350 °C aufgeheizt und für zwei Stunden kalziniert.



Abbildung 69: Reaktionsgemisch von KAB155 beim Zutropfen der 25%igen Ammoniaklösung.

A.2.2 Solvothermalsynthesen

A.2.2.1 Synthese von Ceroxid nach Wie et al. mit PVP und Wasserstoffperoxid als Hilfsstoff.^[133]

In einem Becherglas wurden nach Wie et al. 22,8 mL Wasser sowie 0,1188 g (0,32 mMol) Cerchloridheptahydrat, 0,2136 g (0,02 mMol) PVP sowie 0,0480 g (0,80 mMol) Harnstoff vorgelegt und unter Rühren 240 μ L 30%ige Wasserstoffperoxidlösung hinzugegeben. Nach 30-Minütigem Rühren wurde das Reaktionsgemisch in einen 30-mL-Teflonbehälter überführt und dieser in einem Autoklaven für 10 Stunden auf 180 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der weiß-graue Niederschlag durch Zentrifugieren abgetrennt und viermal mit je 10 mL Wasser und zweimal mit je 10 mL Ethanol gewaschen. Schließlich wurde der Katalysator bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Der resultierende Katalysator wurde mit KAB143 bezeichnet.

A.2.2.2 Synthese von Ceroxid-Nanocubes nach Si et al.^[134]

In einem Becherglas wurden 0,5428 g (1,3 mMol) Cernitrathexahydrat in 25 mL einer wässrigen 6M-Natronlauge gelöst und nach 10-minütigem Rühren in einen 30-mL-Teflonbehälter überführt. Nach acht Stunden bei 180 °C wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, der gelbliche Feststoff durch Zentrifugieren abgetrennt und dieser mit etwa 30 mL Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde bei 60 °C im Vakuum getrocknet und im Luftstrom mit 25 mL·Min.⁻¹·g_{Kat.}⁻¹ bei 400 °C vier Stunden kalziniert (Heizrate 100 °C·h⁻¹). Der resultierende Katalysator wurde mit KAB144 bezeichnet.

A.3 Spezifische Oberflächen der Katalysatoren bestimmt nach der BET-Methode

Von ausgewählten Proben wurde mittel Stickstoffphysisorption die spezifische Oberfläche nach der BET-Methode bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 und 15 angegeben.

Tabelle 14: Spezifische Oberflächen von OG-Cer-Zirkon-Mischoxiden, bestimmt nach der BET-Methode.

OG-xCeO ₂ -(100-x)ZrO ₂ mit x =	100	80	60	40	20	0
Katalysator-Nr.	KAB105	KAB 101	KAB102	Kab103	KAB104	KAB100
Spezifische Oberfläche / m ² ·g ⁻¹	42	48	38	37	37	34

Tabelle 15: Spezifische Oberflächen von HSA-Ceroxid, bestimmt nach der BET-Methode.

Kalziniertemperatur / °C	400	600	800
Katalysator-Nr.	KAB213	KAB214	KAB212
Spezifische Oberfläche / m ² ·g ⁻¹	211	87	47

A.4 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

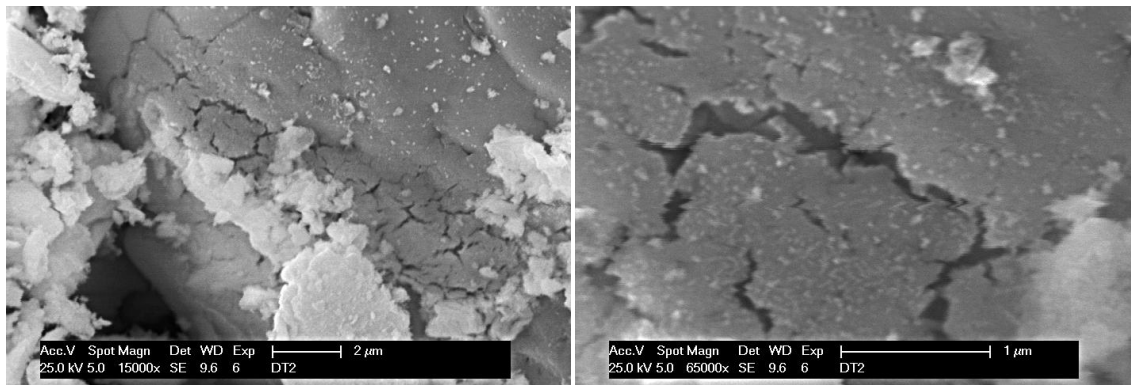


Abbildung 70: REM-Aufnahmen von OG-Ceroxid (KAB142).

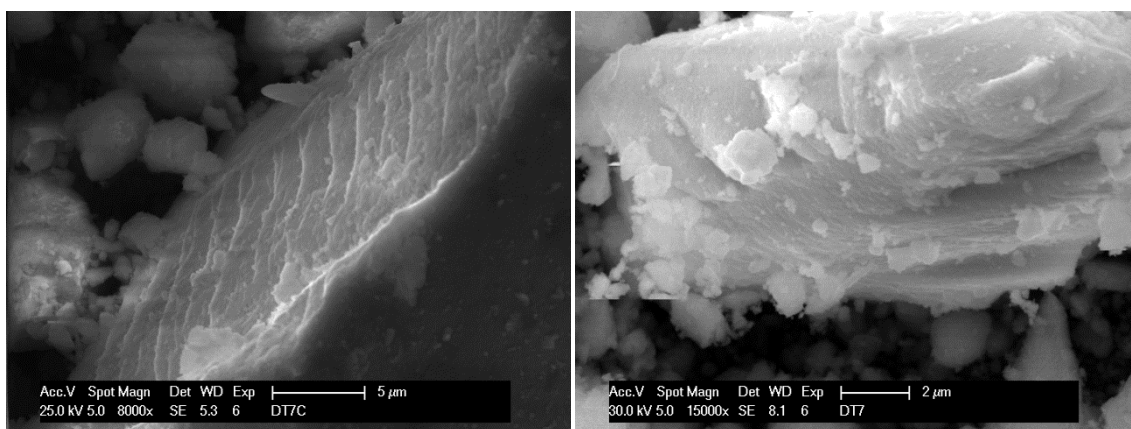


Abbildung 71: REM-Aufnahmen von Ceroxid (KAB147) nach Ghosh et al.^[130]

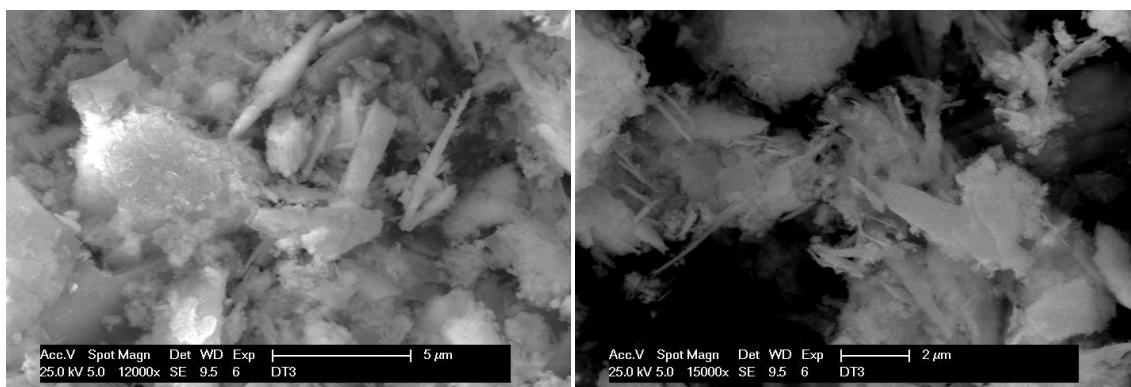


Abbildung 72: REM-Aufnahmen von Ceroxid (KAB143) nach Wie et al.^[133]

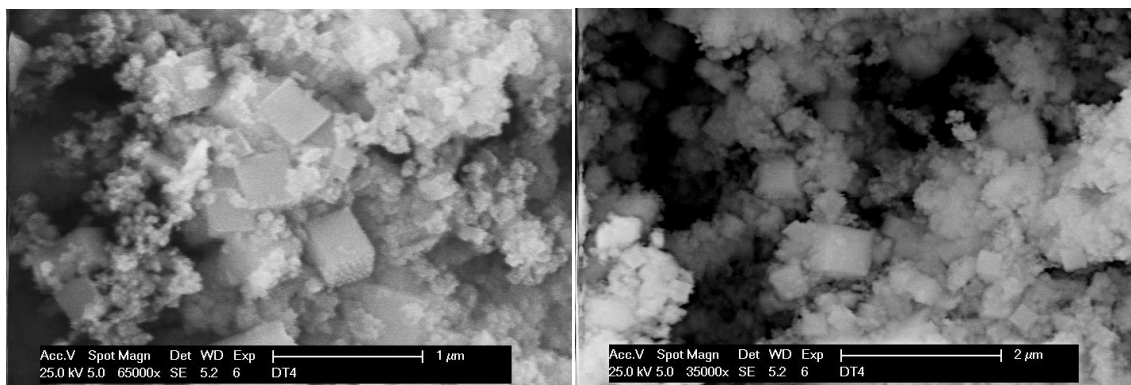


Abbildung 73: REM-Aufnahmen der Ceroxid-Nanocubes (KAB144) nach Si et al.^[134]

A.5 Verwendete Chemikalien

Bezeichnung	CAS	Hersteller	Reinheit	LOT
Aluminiumnitrat-nonahydrat	7784-27-2	Alfa Aesar	98 %	23652
Ammoniaklösung (25%)	1336-21-6	Merck	p.a.	715K4413432
Argon	7440-37-1	Linde	99,999 %	
1-Butylamin	109-73-9	Alfa Aesar	99 %	10159718
tert-Butylamin	75-64-9	Alfa Aesar	89 %	10162134
Cerammoniumnitrat	16774-21-3	Roth	≥ 99 %	47998265
Cerchlorid-Heptahydrat	18618-55-8	Sigma Aldrich	≥ 99,9 %	S26455-265
Ce(III)Nitrat-Hexahydrat	10294-41-4	Roth	99,5 %	33099822
				33099823
Cetyltrimethyl-ammoniumbromid	57-09-0	Sigma Aldrich		S22436-384
CO ₂	124-38-9	Linde	99,995 %	
N,N-Dimethyldecylamin	2605-79-0	Sigma Aldrich		538639-1KG
Eisennitrat-Nonahydrat	7782-61-8	Alfa Aesar	> 98 %	LOT A04T040
Ethanol (vergällt)	64-17-5	Roth	99,8 %	300160527
				281174143
				332190058
Ethylenglykol	107-21-1	Fluka	> 99,5 %	1244884-
				32506304
Harnstoff	57-13-6	Roth	99,5 %	36570248
Maleinsäure	110-16-7	Fluka	≥ 99 %	436757/1 52802
Methanol	67-56-1	Roth	≥ 99,9 %	762241
				786001
				847232
Milchsäure	79-33-4	Merck	99 %	K28633966
Natriumhydroxid	1310-73-2	Fischer	p.a.	
Ölsäure	112-80-1	Alfa Aesar	90,0 %	10162306
Oxalsäure	144-62-7	Sigma Aldrich	98 %	0001434315
				000143422
Polyvinylpyrrolidon (10-100G)	9003-39-8	Sigma Aldrich	-	046K054
1,2-Propandiol	57-55-6	Sigma – Aldrich	99 %	S39776-337
				04858CC
Pyridin	110-86-1	Fluka	> 99 %	445090/1
				50803101
Titanylacetylacetonat	14024-64-7	Merck – Schuchardt	≥ 97 %	L529705106
Toluol	108-88-3	Roth	99 %	682551
Wasserstoffperoxid (30%)	7722-84-1	Roth	p.a.	281173921
Zr(IV)-oxynitrat-Hydrat	14985-18-3	Aldrich	99 %	MKAA3071K9
Zitronensäure	77-92-9	Roth	99,5	451178478

A.6 Präparierte Katalysatoren

Tabelle 16: Übersicht über präparierte Katalysatoren.

Kat.-Nr	Methode und Zusammensetzung		Kalzinierung	Vorläuferverbindungen und Hilfsstoffe	Anmerkungen zur Herstellung
KAB 070	OG	CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB 071	OG	CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB 072b	OG	CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB 085	OG	CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Oxalsäure	Methanol anstelle von Ethanol; siehe 4.1.1 ^[127]

Fortsetzung Tabelle 16: Übersicht über präparierte Katalysatoren.

Kat.-Nr		Methode und Zusammensetzung		Kalzinierung	Vorläuferverbindungen und Hilfsstoffe	Anmerkungen zur Herstellung
KAB	086	OG	CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Oxalsäure	H ₂ O anstelle von Ethanol; siehe 4.1.1 ^[127]
KAB	087	OG	CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB	100	OG	100ZrO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB	101	OG	80CeO ₂ -80ZrO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB	102	OG	60CeO ₂ -80ZrO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB	103	OG	40CeO ₂ -80ZrO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB	104	OG	30CeO ₂ -80ZrO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB	105	OG	100CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB	106	OG	100CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB	107	OG	100CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB	108	CG	100CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Zitronensäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB	142	OG	100CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Oxalsäure	10-fach höhere Verdünnung als in 4.1.1 ^[127]
KAB	143		100CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cerchloridheptahydrat PVP Harnstoff Wasserstoffperoxid (30 %)	siehe A.2.2.1 ^[133]
KAB	144		100CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat 6M-Natronlauge	siehe A.2.2.2 ^[134]
KAB	147		100CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 400 °C/4 h	25%ige Ammoniaklösung Wasserstoffperoxid	siehe A.2.1.1 ^[130]
KAB	151		100CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 450 °C/2,5 h	Cernitratexahydrat 6M-Natronlauge	siehe A.2.1.2 ^[131]
KAB	152		100CeO ₂	5 °C·Min. ⁻¹ / 400 °C/4 h	Cernitratexyhydrat Milchsäure 25%ige Ammoniaklösung Wasserstoffperoxid	siehe A.2.1.3

Fortsetzung Tabelle 16: Übersicht über präparierte Katalysatoren.

Kat.-Nr		Methode und Zusammensetzung		Kalzinierung	Vorläuferverbindungen und Hilfsstoffe	Anmerkungen zur Herstellung
KAB	153		100CeO ₂	5 °C·Min. ⁻¹ / 400 °C/4 h	Cernitrathexahydrat Maleinsäure 25%ige Ammoniaklösung Wasserstoffperoxid	siehe A.2.1.3
KAB	155		100CeO ₂	10 °C·Min. ⁻¹ / 350 °C/2 h	Cerchloridheptahydrat Cetyltrimethylammoniumbromid 25%ige Ammoniaklösung	siehe A.2.1.4 ^[132]
KAB	156	HSA	100CeO ₂	2 °C·Min. ⁻¹ / 400 °C/4 h	Cerammoniumnitrat Harnstoff	siehe 4.1.3 ^[135]
KAB	162		100CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h		KAB151 nochmals kalziniert
KAB	163		100CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h		KAB152 nochmals kalziniert
KAB	164		100CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h		KAB153 nochmals kalziniert
KAB	164b		100CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h		KAB156 nochmals kalziniert
KAB	176	HSA	100CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cerammoniumnitrat Harnstoff	siehe 4.1.3 ^[135]
KAB	177	HSA	100CeO ₂	200 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cerammoniumnitrat Harnstoff	siehe 4.1.3 ^[135]
KAB	178	HSA	100CeO ₂	19 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cerammoniumnitrat Harnstoff	siehe 4.1.3 ^[135]
KAB	180	HSA	100CeO ₂	600 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cerammoniumnitrat Harnstoff	siehe 4.1.3 ^[135]
KAB	181	HSA	100CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 650 °C/4 h	Cerammoniumnitrat Harnstoff	siehe 4.1.3 ^[135]
KAB	182	HSA	100CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 550 °C/4 h	Cerammoniumnitrat Harnstoff	siehe 4.1.3 ^[135]
KAB	183	HSA	100CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 500 °C/4 h	Cerammoniumnitrat Harnstoff	siehe 4.1.3 ^[135]
KAB	202	HSA	100CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cerammoniumnitrat Harnstoff	siehe 4.1.3 ^[135]
KAB	203	HSA	100CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cerammoniumnitrat Harnstoff	siehe 4.1.3 ^[135]
KAB	209	HSA	100CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cerammoniumnitrat Harnstoff	siehe 4.1.3 ^[135]

Fortsetzung Tabelle 16: Übersicht über präparierte Katalysatoren.

Kat.-Nr	Methode und Zusammensetzung		Kalzinierung	Vorläuferverbindungen und Hilfsstoffe	Anmerkungen zur Herstellung
KAB 210	OG	1Al-CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Aluminiumnitrat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB 212	HSA	100CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 800 °C/4 h	Cerammoniumnitrat Harnstoff	siehe 4.1.3 ^[135]
KAB 212	HSA	100CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 400 °C/4 h	Cerammoniumnitrat Harnstoff	siehe 4.1.3 ^[135]
KAB 212	HSA	100CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cerammoniumnitrat Harnstoff	siehe 4.1.3 ^[135]
KAB 216	HSA	3Fe-CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Eisennitrat-Nonahydrat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB 220	OG	1Ti-CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Titanylacetylacetonat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB 227	OG	3Ti-CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Titanylacetylacetonat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB 228	OG	10Ti-CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Titanylacetylacetonat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB 230	OG	6Fe-CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Eisennitrat-Nonahydrat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB 231	OG	10Fe-CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Eisennitrat-Nonahydrat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB 233	OG	6Al-CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Aluminiumnitrat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB 234	OG	10Al-CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Aluminiumnitrat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB 235	OG	1Ti-CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Titanylacetylacetonat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]

Fortsetzung Tabelle 16: Übersicht über präparierte Katalysatoren.

Kat.-Nr	Methode und Zusammensetzung		Kalzinierung	Vorläuferverbindungen und Hilfsstoffe	Anmerkungen zur Herstellung
KAB 237	OG	3Zr-CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Zirkonylnitrat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB 240	OG	1Zr-CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Zirkonylnitrat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB 251	PC	100CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Zitronensäure Ethylenglykol	siehe 4.1.2 ^[128]
KAB 263	HSA	100CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 800 °C/4 h	Cerammoniumnitrat Harnstoff	siehe 4.1.3 ^[135]
KAB 273	OG	3Zr-CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Zirkonylnitrat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB 274	OG	3Zr-CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Zirkonylnitrat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB 275	OG	3Zr-CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Zirkonylnitrat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]
KAB 276	OG	3Zr-CeO ₂	100 °C·h ⁻¹ / 600 °C/4 h	Cernitratexahydrat Zirkonylnitrat Oxalsäure	siehe 4.1.1 ^[127]

A.7 Fließbilder

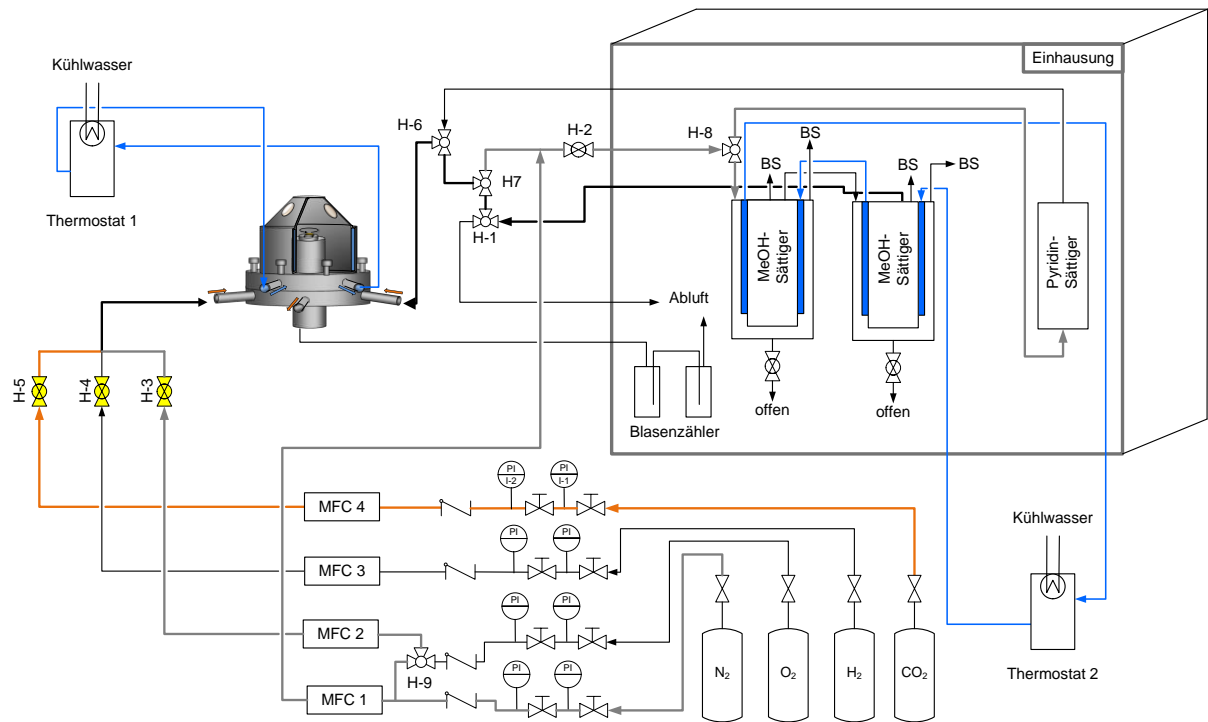


Abbildung 74: Fließbild der DRIFTS-Apparatur.

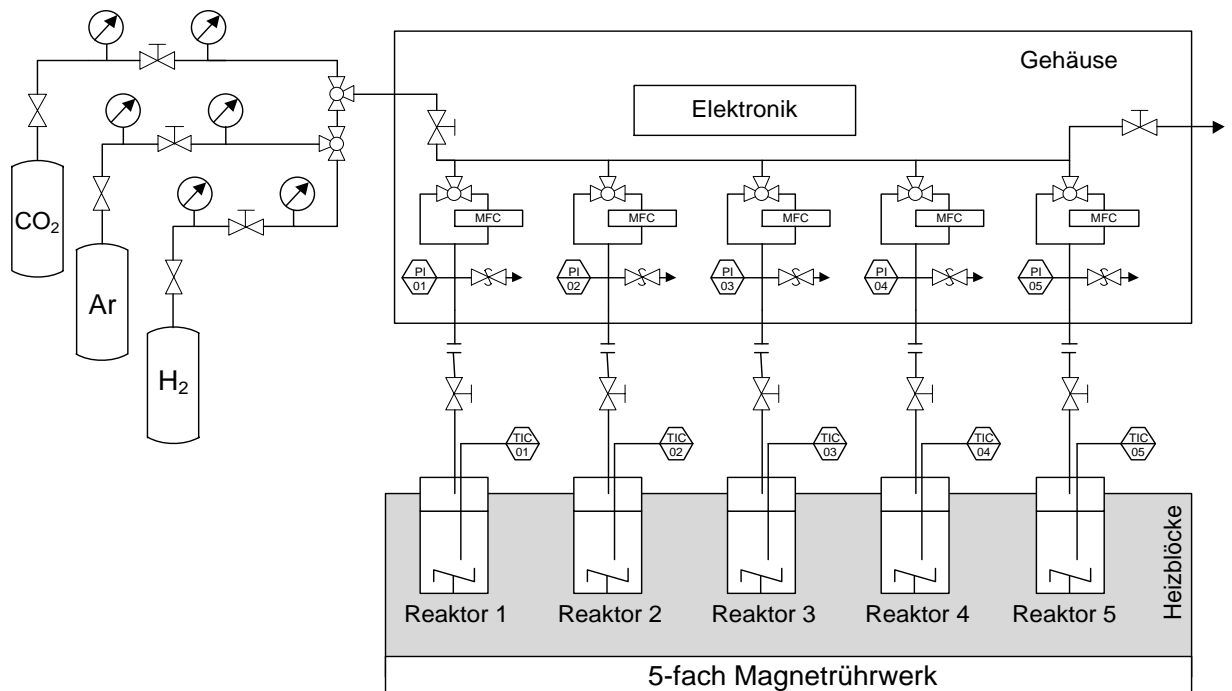


Abbildung 75: Schema des 5-Fach Batch-Reaktors.

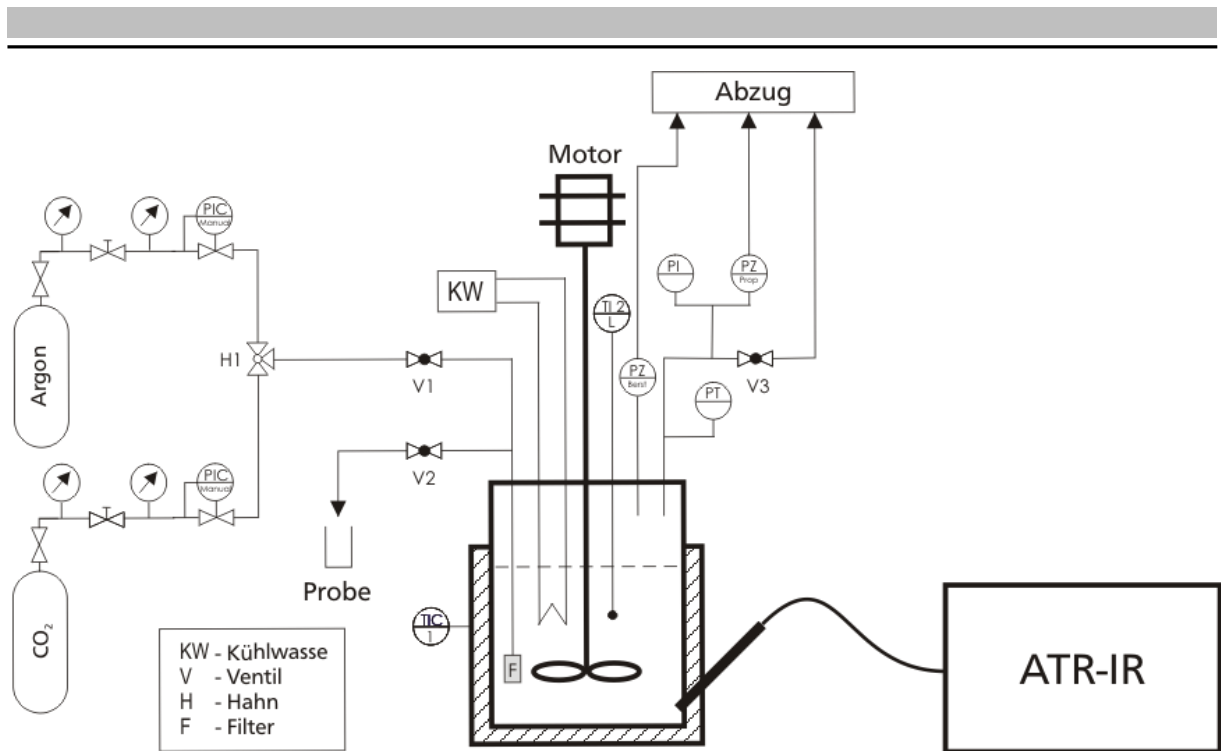


Abbildung 76: Schema des 200-mL-Batchreaktor mit ATR-Sonde.

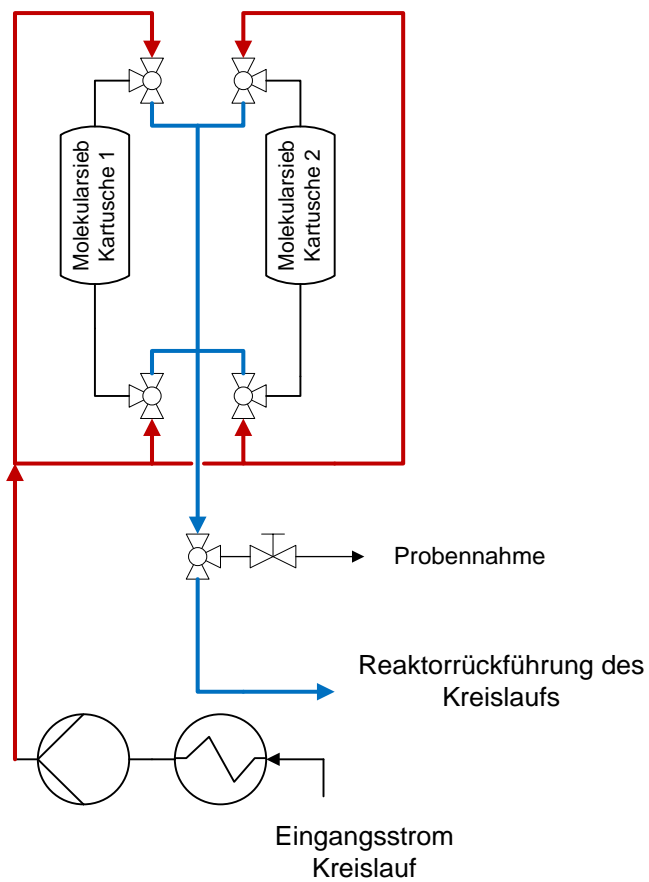


Abbildung 77: Kreislauerweiterung des ATR-Reaktors mit Molekularsiebkartuschen zur Entfernung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch.

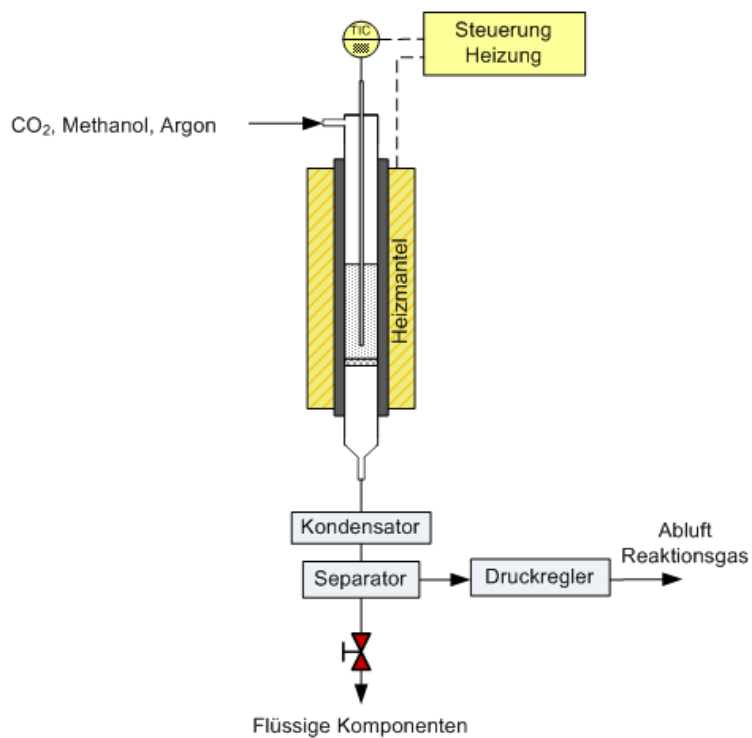


Abbildung 78: Fließschema des Gasphasenreaktors.

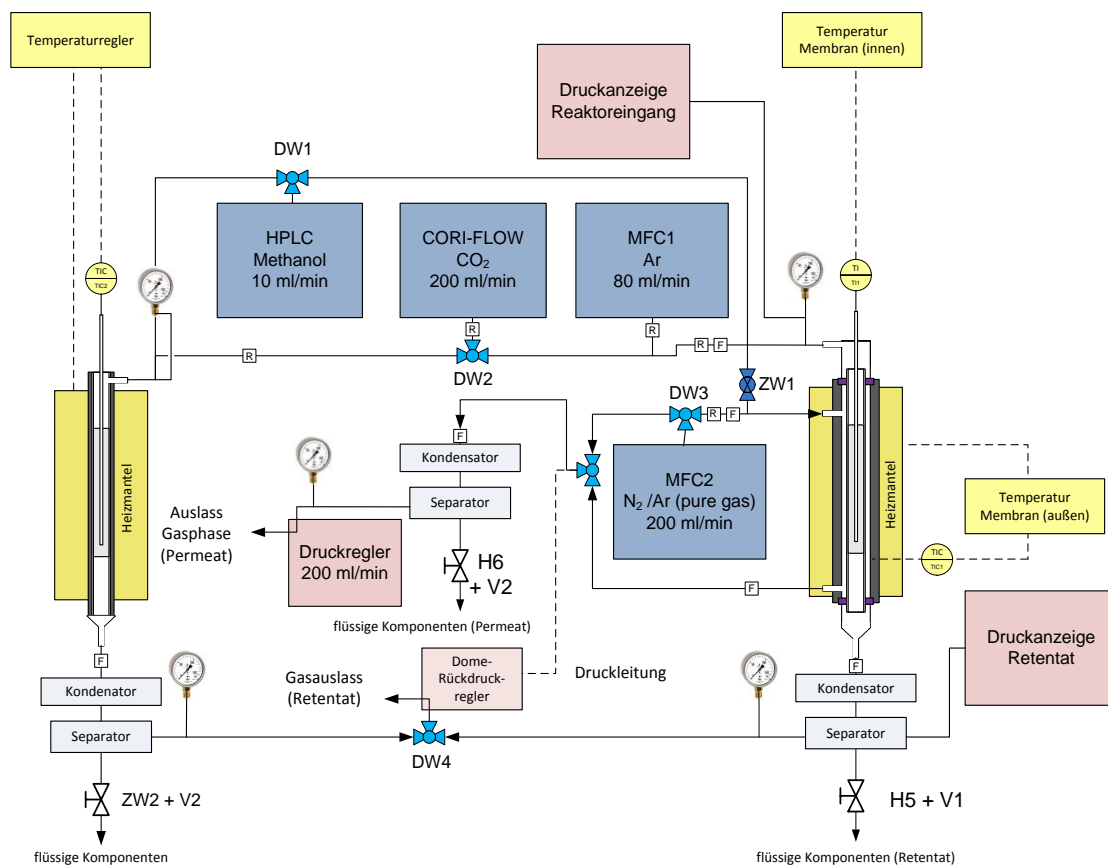


Abbildung 79: Fließbild des Membranreaktors (rechter Teil) und des integrierten Gasphasenreaktors (links)
R = Rückschlagventil; F = Filter.

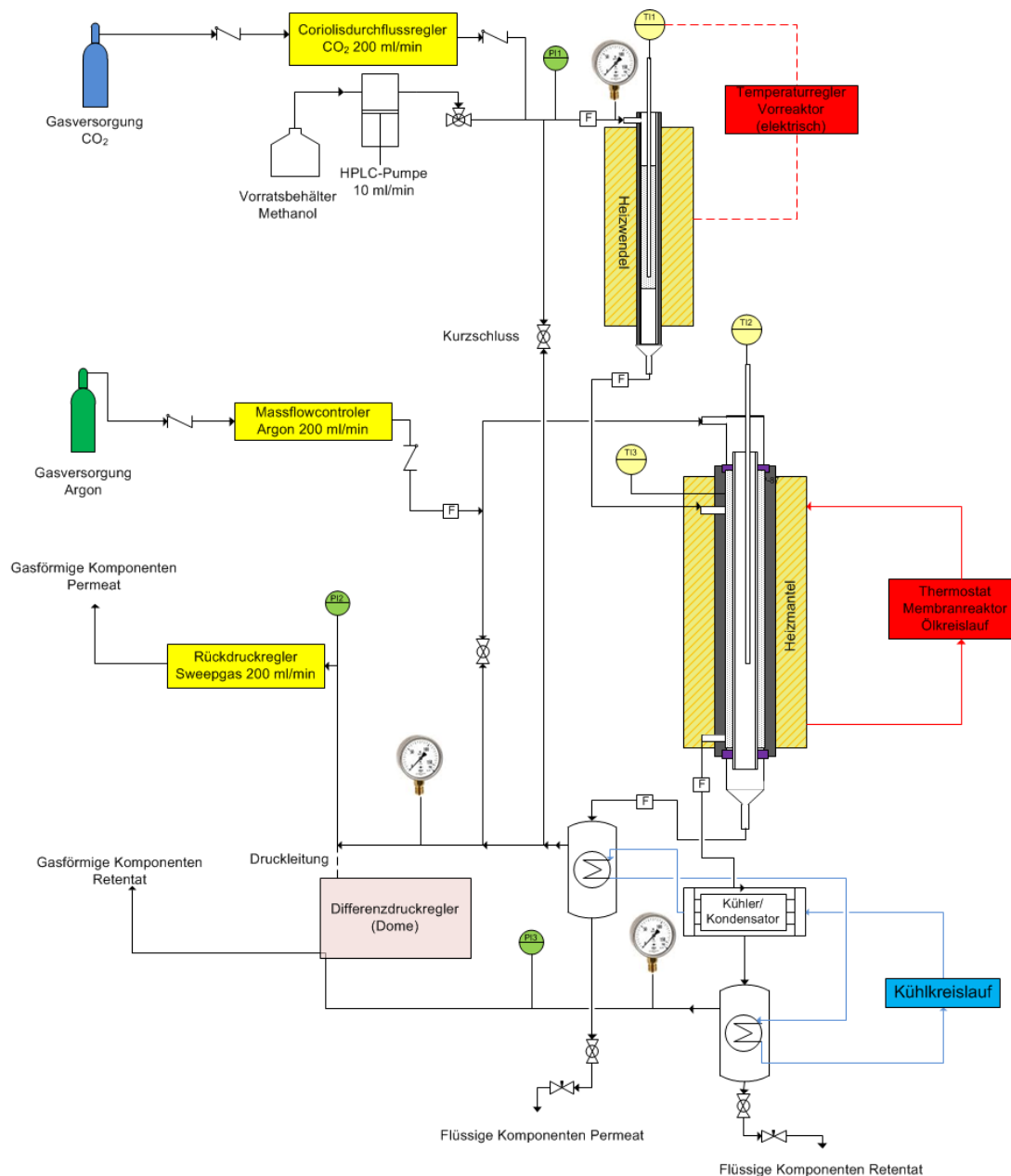


Abbildung 80: Fließbild des Membranreaktors unter Nutzung des Gasphasenreaktors als Vorreaktor zur Einstellung der Gleichgewichtszusammensetzung vor Zuleitung der Reaktionsmischung in den Membranreaktor. R = Rückschlagventil; F = Filter.

A.8 Tabellen und ergänzende Angaben zu den durchgeführten Versuche

A.8.1 Diskontinuierliche Versuche in flüssiger Phase

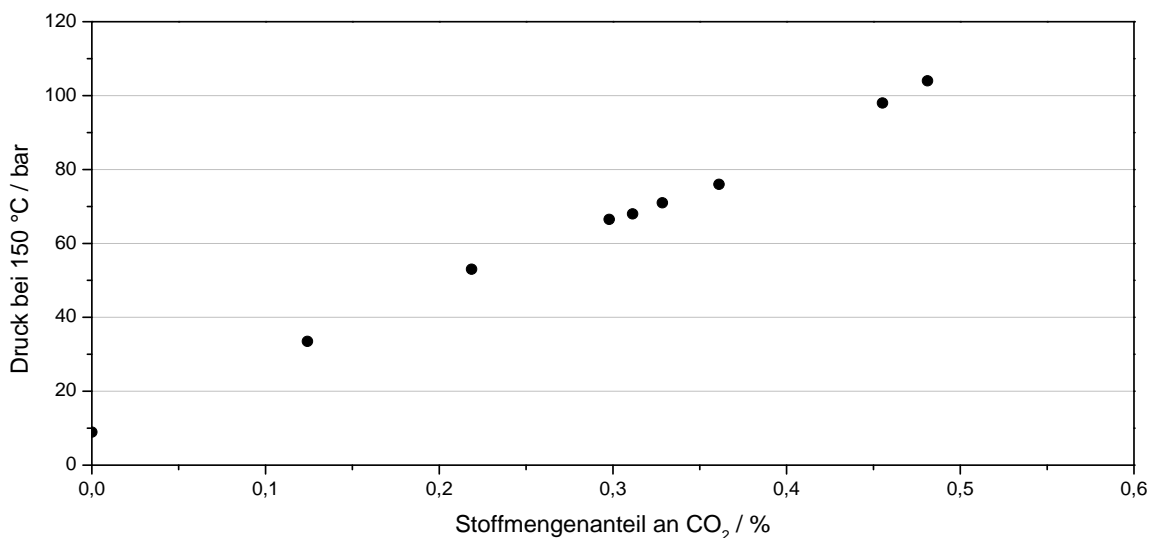


Abbildung 81: Abhängigkeit des Gesamtdruckes von der vom Stoffmengenverhältnis CO₂:Methanol im 30-mL-Batchreaktor mit 10 mL Methanol.

Tabelle 17: Daten zu Abbildung 32. Einfluss der Partikelgröße auf die Aktivität des Katalysators. Reaktionsbedingungen: 50 mg OG-80CeO₂-20ZrO₂; 10 mL Methanol; 150 °C; 65 bar (bei Reaktionstemperatur); 1 h; 600 rpm.

Körnung / μm	63	63	500	500	200	200
Ausbeute an DMC / Ma.-%	0,571	0,569	0,590	0,593	0,576	0,581
spezifische Rate / $\text{g}_{\text{DMC}} \cdot \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	0,91	0,91	0,94	0,95	0,92	0,93

Tabelle 18: Daten zur Abbildung 33. Einfluss der Katalysatormasse auf die Menge an gebildeten DMC in Abhängigkeit vom Produkt aus Zeit t und Katalysatormasse $m_{\text{Kat.}}$. Reaktionsbedingungen: 25 mg bzw. 50 mg OG-CeO₂ (KAB105; kalziniert bei 600 °C); 10 mL Methanol; 150 °C; 55 bar (bei Reaktionstemperatur); 600 rpm.

$m_{\text{Kat.}} = 50 \text{ mg}$	$t \cdot m_{\text{Kat.}}$ 10 Min.·g	0,25	0,5	0,75	1,5	3	18	6	36
	[DMC] Mol·L ⁻¹	0,0107	0,0147	0,0162	0,0304	0,0393	0,0463	0,0446	0,0454
$m_{\text{Kat.}} = 25 \text{ mg}$	$t \cdot m_{\text{Kat.}}$ 10 Min.·g	0,125	0,25	0,375	0,75	1,5			
	[DMC] Mol·L ⁻¹	0,0076	0,011	0,014	0,0200	0,0275			

Tabelle 19: Daten Zur Abbildung 34. Nachweis der Gleichgewichtseinstellung über Variation der Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen: 50 mg HSA-CeO₂ (kalziniert bei 600 °C); 10 mL Methanol; 170 °C; 65 bar (bei Reaktionstemperatur); 600 rpm.

Reaktionszeit / Min.	30	30	60	60	120	120
Ausbeute an DMC / Ma.-%	0,640	0,638	0,646	0,647	0,577	0,565
Spezifische Rate / $g_{DMC} \cdot g_{Kat.}^{-1} \cdot h^{-1}$	2,05	2,04	1,03	1,04	0,46	0,45

Tabelle 20: Daten Zur Abbildung 35. Nachweis der Gleichgewichtseinstellung über Variation der Katalysatormasse. Reaktionsbedingungen: HSA-CeO₂ (kalziniert bei 600 °C); 10 mL Methanol; 170 °C; 65 bar (bei Reaktionstemperatur); 1 h; 600 rpm.

$m_{Kat.}$ / mg	15	15	30	30	50	50	100	100
Ausbeute an DMC / Ma.-%	0,648	0,640	0,620	0,616	0,646	0,647	0,591	0,578
Spezifische Rate / $g_{DMC} \cdot g_{Kat.}^{-1} \cdot h^{-1}$	4,15	4,10	1,98	1,97	1,24	1,24	0,57	0,56

Tabelle 21: Daten Zur Abbildung 36a. Einfluss des Drucks bei der Carboxylierung von Methanol an OG-CeO₂ (kalziniert bei 600 °C) in flüssiger Phase. Reaktionsbedingungen: 30-mL-Batschreaktor; 50 mg Katalysator; 10 mL Methanol; 150 °C; 1 h; 600 rpm.

Druck bar	Ausbeute an DMC Ma.-%	Spezifische Rate $g_{DMC} \cdot g_{Kat.}^{-1} \cdot h^{-1}$	Druck bar	Ausbeute an DMC Ma.-%	Spezifische Rate $g_{DMC} \cdot g_{Kat.}^{-1} \cdot h^{-1}$
25,7	0,263	0,42	65,4	0,502	0,80
25,7	0,259	0,41	65,4	0,505	0,81
43,0	0,420	0,67	65,4	0,488	0,78
43,0	0,425	0,68	65,4	0,488	0,78
59,6	0,515	0,82	65,9	0,532	0,85
59,6	0,524	0,84	65,9	0,532	0,85
64,9	0,507	0,81	66,0	0,600	0,96
64,9	0,553	0,89	67,2	0,555	0,89
65,0	0,590	0,94	67,2	0,556	0,89
65,3	0,547	0,88	72,1	0,676	1,08
65,3	0,550	0,88	72,1	0,666	1,07

Tabelle 22: Daten Zur Abbildung 37. Einfluss der Reaktionstemperatur bei der Carboxylierung von Methanol an $x\text{CeO}_2\text{-yZrO}_2$ -Mischoxiden ($y = 100 - x$) in flüssiger Phase. Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator; 10 mL Methanol; 65 bar (bei Reaktionstemperatur); 1 h; 600 rpm.

$x\text{CeO}_2\text{-yZrO}_2$ mit $x =$	100	80	60	40	20	0	100	80	60	40	20	0
T °C	w_{DMC} Ma.-%						Spezifische Rate $g_{\text{DMC}} \cdot g_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot h^{-1}$					
80	0,01						0,02					
100	0,04	0,03					0,06	0,05				
110	0,05	0,07					0,08	0,11				
120	0,10	0,15					0,16	0,24				
130	0,21	0,26	0,08	0,03	0	0	0,34	0,42	0,13	0,05		
140	0,33	0,42	0,13	0,06	0,02	0	0,53	0,67	0,21	0,10	0,03	
150	0,51	0,57	0,21	0,09	0,03	0	0,82	0,91	0,34	0,14	0,05	
160	0,66	0,67	0,33	0,15	0,05	0,02	1,06	1,07	0,53	0,24	0,08	0,03
170	0,68	0,69	0,43	0,22	0,08	0,03	1,09	1,10	0,69	0,35	0,13	0,05
180	0,64	0,63					1,02	1,01				
185			0,55	0,33					0,88	0,53		
190	0,58	0,55					0,93	0,88				
200	0,51	0,49	0,48	0,40	0,20	0,1	0,82	0,78	0,77	0,64	0,32	0,16
220	0,34	0,32	0,32	0,32	0,22	0,11	0,54	0,51	0,51	0,51	0,35	0,18

Tabelle 23: Daten Zur Abbildung 38. Auftragung der logarithmierten DMC-Ausbeute pro Zeit gegen T^{-1} für die Carboxylierung von Methanol an $\text{OG-}x\text{CeO}_2\text{-yZrO}_2$ -Mischoxiden in flüssiger Phase. Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator; 10 mL Methanol; 65 bar (bei Reaktionstemperatur); 1 h; 600 rpm.

$x\text{CeO}_2\text{-(100-x)ZrO}_2$ mit $x =$	100	80	60	40	20	0
T / °C	$1000 T^{-1} / K^{-1}$	$\ln(k) = \ln\{w_{\text{DMC}} \cdot t^{-1}\} / \text{Ma.-%} \cdot h^{-1}$				
80	2,833	-9,210				
100	2,681	-7,824	-8,112			
110	2,611	-7,601	-7,264			
120	2,545	-6,908	-6,502			
130	2,481	-6,166	-5,952	-7,131	-8,112	n.d.
140	2,421	-5,714	-5,473	-6,645	-7,419	-8,517
150	2,364	-5,279	-5,167	-6,166	-7,013	-8,112
160	2,309	-5,021	-5,006	-5,714	-6,502	-7,601
170	2,257	-4,991	-4,976	-5,449	-6,119	-7,131
180	2,208	-5,051	-5,067			
185	2,183			-5,203	-5,714	
190	2,160	-5,150	-5,203			
200	2,114	-5,279	-5,319	-5,339	-5,521	-6,215
220	2,028	-5,684	-5,745	-5,745	-5,745	-6,119

Tabelle 24: Daten Zur Abbildung 39. Einfluss des Lösungsmittels und des Chelatisierungsreagenzes bei der Herstellung von Ceroxid auf die Aktivität der Katalysatoren. Testbedingungen: 50 mg Katalysator; 10 mL Methanol; 130 °C; 65 bar (bei Reaktionstemperatur); 1 h; 600 rpm.

Katalysator	Spezifische Rate $\text{g}_{\text{DMC}} \cdot \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	w_{DMC} Ma.-%	Katalysator	Spezifische Rate $\text{g}_{\text{DMC}} \cdot \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	w_{DMC} Ma.-%
OG-CeO ₂ (Ethanol, KAB 70)	0,37	0,231	OG-CeO ₂ (H ₂ O; KAB 86)	0,34	0,215
OG-CeO ₂ (Ethanol, KAB 105)	0,34	0,213	OG-CeO ₂ (Ethylenclycol; KAB 87)	0,37	0,233
OG-CeO ₂ (Ethanol; KAB 107)	0,33	0,204	OG-CeO ₂ (Ethanol; KAB 108)	0,12	0,073
OG-CeO ₂ (Methanol, KAB 85)	0,38	0,239			

Tabelle 25: Daten zur Abbildung 40. Aktivitäten von Katalysatoren, hergestellt nach unterschiedlichen Präparationsmethoden, aufgetragen gegen die Kalzinierungstemperatur. Testbedingungen: 50 mg Katalysator; 10 mL Methanol; 130 °C; 60 bar (bei Reaktionstemperatur); 1 h; 600 rpm.

Katalysator	Kalzinierungstemperatur °C	w_{DMC} Ma.-%	Spezifische Rate $\text{g}_{\text{DMC}} \cdot \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
nach Terribile et al. ^[132]	350	0,02	0,03
Fällung mit Ammoniak, Wasserstoffperoxid und Milchsäure	400	0,07	0,11
Fällung mit Ammoniak, Wasserstoffperoxid und Maleinsäure	400	0,08	0,13
nach Kern ^[161]	400	0,16	0,26
nach Bhogeswararao et al. ^[131]	450	0,10	0,16
nach Gosh et al. ^[130]	600	0,20	0,32
↓Ein zweites Mal Kalziniert			0,00
Fällung mit Ammoniak, Wasserstoffperoxid und Milchsäure	600	0,18	0,29
Fällung mit Ammoniak, Wasserstoffperoxid und Maleinsäure	600	0,19	0,30
nach Bhogeswararao et al. ^[131]	600	0,21	0,34
nach Kern ^[161]	600	0,27	0,43

Tabelle 26. Daten zur Abbildung 42. Einfluss der Kalzinierungstemperatur (Heizrate = 100 °C h⁻¹) und der Heizrate ($T_{\text{Kalz.}} = 600$ °C) auf die Aktivität der Katalysatoren. Testbedingungen: 50 mg Katalysator; 10 mL Methanol; 140 °C; 65 bar (bei Reaktionstemperatur); 1 h; 600 rpm.

Heizrate = 100 °C·h ⁻¹			Kalzinierungstemperatur = 600 °C		
Kalzinierungstemperatur °C	w_{DMC} Ma.-%	Spezifische Rate $\text{g}_{\text{DMC}} \cdot \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	Heizrate °C·h ⁻¹	w_{DMC} Ma.-%	Spezifische Rate $\text{g}_{\text{DMC}} \cdot \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
400	0,160	0,26	20	0,481	0,77
500	0,403	0,64	100	0,500	0,80
550	0,488	0,78	200	0,484	0,77
600	0,500	0,80	600	0,444	0,71
650	0,482	0,77			
800	0,383	0,61			

Tabelle 27 Daten zur Abbildung 43. Abhängigkeit der Kristallitgröße und der BET-Oberfläche von HSA-CeO₂ von der Kalzinierungstemperatur.

Kalzinierungstemperatur °C	BET-Oberfläche m ² ·g ⁻¹	Mittlerer Kristallitdurchmesser nm
400	211	7
600	87	11
800	47	42.5

Tabelle 28: Daten zur Abbildung 45. Auftragung spezifischer Bandenintensitäten gegen die BET-Oberfläche der Katalysatorproben.

	T _{Kal.} = 400 °C	T _{Kal.} = 600 °C	T _{Kal.} = 800 °C
CO ₂ -Adsorbate			
Hydrogencarbonat (1217 cm ⁻¹)	0,480	0,264	0,123
bidentates Carbonat (1288 cm ⁻¹)	0,391	0,366	0,296
Methanol-Adsorbate			
monodentates Methoxid (1105 cm ⁻¹)	0,956	0,593	0,320
bidentates Methoxid (1053 cm ⁻¹)	0,692	0,411	0,170
monodentates Formiat (1580 cm ⁻¹)	0,438	0,290	0,241
bidentates Formiat (1552 cm ⁻¹)	0,070	0,162	0,379

Tabelle 29: Daten zur Abbildung 46. Einfluss der Dotierung von OG-CeO₂ mit Zr, Fe, Ti oder Al zwischen 0 und 10 Atomprozent und für Zr von 0 bis 100 Atomprozent auf die Aktivität der Katalysatoren. Testbedingungen: 50 mg Katalysator; 10 mL Methanol; 140 °C; 65 bar (bei Reaktionstemperatur); 1 h; 600 rpm.

Ti				Zr			
Mol-%	W _{DMC} Ma.-%	W _{DMC} Ma.-%	W _{DMC} Ma.-%	Mol-%	W _{DMC} Ma.-%	Mol-%	W _{DMC} Ma.-%
0	0,330	0,330	0,330	0	0,330	48	0,134
1	0,346	0,497		1	0,510	68	0,056
3	0,510	0,543	0,461	3	0,550	85	0,023
6	0,343	0,472	0,306	10	0,521	100	0,000
10	0,311	0,459	0,062	26	0,423		

Tabelle 30: Daten zur Abbildung 47. Zusammenhang der Aktivität und der Adsorbatkonzentration von bidentatem Carbonat und Hydrogencarbonat bei einer Dotierung von OG-CeO₂ mit Massenanteilen an ZrO₂ von 0 bis 100 Ma.-%. Testbedingungen: 50 mg Katalysator; 10 mL Methanol; 140 °C; 65 bar (bei Reaktionstemperatur); 1 h; 600 rpm.

Katalysator	w _{DMC} Ma.-%	Bandenintensitäten	
		bidentates Carbonat (1288 cm ⁻¹)	Hydrogencarbonat (1217 cm ⁻¹)
100CeO ₂	0,330	0,2430	0,1530
80 CeO ₂	0,423	0,2409	0,2897
60 CeO ₂	0,134	0,0994	0,0950
40 CeO ₂	0,056	0,0835	0,0721
20 CeO ₂	0,023	0,0509	0,0466
0 CeO ₂	0,000	0,0905	0,0264

Tabelle 31: Daten zur Abbildung 48. Zusammenhang der Aktivität und der Adsorbatkonzentration von mono und bidentatem Formiat bei einer Dotierung von OG-CeO₂ mit Massenanteilen an ZrO₂ von 0 bis 100 Ma.-%. Testbedingungen: 50 mg Katalysator; 10 mL Methanol; 140 °C; 65 bar (bei Reaktionstemperatur); 1 h; 600 rpm.

Katalysator	w _{DMC} Ma.-%	Bandenintensitäten	
		monodentates Formiat (1580 cm ⁻¹)	bidentates Formiat (1552 cm ⁻¹)
100CeO ₂	0,330	0,2180	0,0818
80 CeO ₂	0,423	0,2530	0,0738
60 CeO ₂	0,134	0,1860	0,0590
40 CeO ₂	0,056	0,1280	0,0267
20 CeO ₂	0,023	0,0724	0,0067
0 CeO ₂	0,000	0,0653	0,0000

Tabelle 32: Daten zur Abbildung 49. Versuchsreihe zur Katalysatorstabilität mit OG-CeO₂. Testbedingungen: 50 mg Katalysator; 10 mL Methanol; 150 °C; 65 bar (bei Reaktionstemperatur); 1 h; 600 rpm.

Versuch	1		2		3		4		5		6	
w_{DMC} Ma.-%	0,532	0,532	0,521	0,523	0,422	0,428	0,427	0,512	0,422	0,353		
Spezifische Rate $g_{DMC} \cdot g_{Kat}^{-1} \cdot h^{-1}$	0,85	0,85	0,83	0,84	0,68	0,68	0,68	0,82	0,68	0,56		

Tabelle 33: Daten zur Abbildung 50. Einfluss des Wasseranteils im verwendeten Methanol auf die Ausbeute an DMC. Testbedingungen: 50 mg Katalysator; 10 mL Methanol; 150 °C; 65 bar (bei Reaktionstemperatur); 1 h; 600 rpm.

W_{H_2O} Ma.-%	W_{DMC} Ma.-%	W_{H_2O} Ma.-%	W_{DMC} Ma.-%	W_{H_2O} Ma.-%	W_{DMC} Ma.-%
0,000	0,444	0,125	0,267	0,356	0,104
0,000	0,444	0,125	0,269	0,356	0,105
0,000	0,475	0,126	0,267	0,501	0,098
0,000	0,481	0,126	0,264	0,501	0,098
0,000	0,415	0,239	0,165		
0,000	0,424	0,239	0,165		
0,000	0,403	0,262	0,151		
0,000	0,405	0,262	0,151		

Tabelle 34: Daten zur Abbildung 51 und 52. Verwendung von Dimethoxypropan bzw. Trimethoxymethan auf die Ausbeute an DMC. Testbedingungen: 50 mg OG-CeO₂; 10 mL Methanol; 150 °C; 65 bar (bei Reaktionstemperatur); 1 h; 600 rpm.

$n_{\text{Dimethoxypropan}}$ mMol	W_{DMC} Ma.-%	Spezifische Rate $\text{g}_{DMC} \cdot \text{g}_{Kat.}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	$n_{\text{Trimethoxymethan}}$ mMol	W_{DMC} Ma.-%	Spezifische Rate $\text{g}_{DMC} \cdot \text{g}_{Kat.}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
0,0	0,511	0,82	0,0	0,511	0,82
0,1	0,555	0,89	2,4	1,098	1,76
0,1	0,552	0,88	2,4	1,106	1,77
0,3	0,628	1,00	4,7	1,324	2,12
0,3	0,635	1,02	4,7	1,356	2,17
0,7	0,762	1,22	9,4	1,407	2,25
0,7	0,770	1,23	9,4	1,448	2,32
1,2	0,768	1,23			
1,2	0,782	1,25			
2,5	1,301	2,08			
2,5	1,303	2,08			

Tabelle 35: Daten zur Abbildung 53. Effektivität von 2,2-Dimethoxypropan als Trocknungsmittel. Reaktionsbedingungen: 100 mg 3Al-OG-CeO₂ (KAB210); 10 mL Methanol; 1 g 2,2-Dimethoxypropan; 170 °C; 65 bar (bei Reaktionstemperatur); 600 rpm.

Reaktionszeit h	W_{DMC} Ma.-%	r_{DMC} $\text{g}_{DMC} \cdot \text{g}_{Kat.}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
1	2,03	4,47
3	3,17	2,32
6	3,65	0,98

A.8.1.1 Hochdruckversuch bei Bayer-Technology-Service

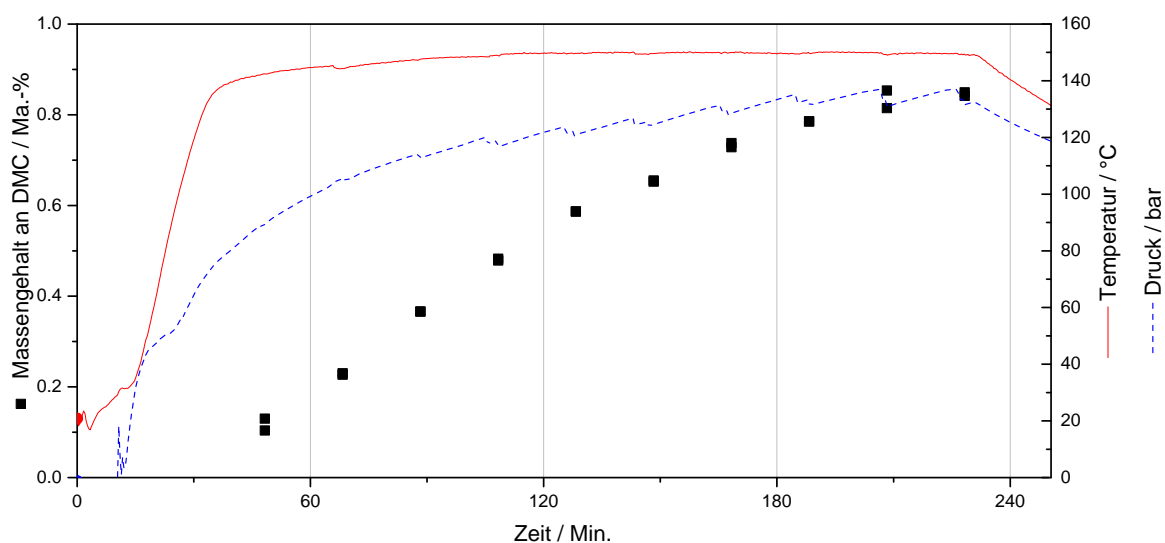


Abbildung 82: Testung von OG-CeO₂ (kalziniert bei 600 °C) in flüssiger Phase bei Bayer-Technology-Service. Reaktionsbedingungen: Loopreaktor in Batchfahrweise; 2,5 g Katalysator; 500 mL Methanol; 150 °C.

A.8.1.2 Inaktive Katalysatoren

Tabelle 36: Inaktive oxydische Katalysatoren.

Katalysator	Herkunft	Kennzeichnungszusatz	Reinheit	Versuch
SnO ₂ FR	Arbeitskreis	T-ID 91	99,99%	M003-05
ZnO	Arbeitskreis			M004-02
ZnO	Merck			M004-03
ZnO/SiO ₂ CV	Arbeitskreis			M004-04
Zeolith Fe-BEA-50	Arbeitskreis			M006-01
Zeolith H-BEA-25	Arbeitskreis	M006-03		
Montmorolinit	Arbeitskreis	M006-04		
Hydrotalcit	Arbeitskreis	M006-05		
TiO ₂	Arbeitskreis	Typ Ta 135/7-1		M035_5
TiO ₂	Arbeitskreis	Typ TA2/1		M036_1
BaCO ₃	Aldrich	KAB083		M080_2
NdO		M080_4		
ZnO/TiO ₂	Arbeitskreis	ER 26.01.2011		M081_1
ZrO ₂ /TiO ₂	Arbeitskreis	ER 25.01.2011		M081_3
La ₂ O ₃ /TiO ₂	Arbeitskreis	ER 26.01.2011		M081_4
MgO	Fluka	KAB063	M084_4	
MgO	Aldrich		M084_5	
CuO			M034_2	
Co ₂ O ₃		KAB062	M034_4	
Fe ₂ O ₃		KAB065	M034_5	
Mn ₂ O ₃	Alfa	LOT: E02E25, mesh < 325	98%	M037_3
PtO/CeO ₂		KAB075		M077_3

Tabelle 37: Inaktive Wolfram-, Vanadium- und Molybdän-Katalysatoren.

Katalysator	Herkunft	Kennzeichnungszusatz	Reinheit	Versuch
WO ₂	Alfa	LOT: 622H30	99,9 %	M035_1
V ₂ O ₃	ChemPur		99,999 %	M035_3
WO ₃	Alfa	LOT: 22154	99,998 %	M035_3
WO ₃	AlfaAesar	LOT: F18N07	99,8 %	M035_4
V ₂ O ₅	Aldrich	LOT: 0361801 T-ID93	98 %	M036_3
Mo ₂ O ₃	Alfa Aesar	LOT: L14K09	99,95%	M037_5

Tabelle 38: Inaktive Metall/Träger-Katalysatoren.

Katalysator	Herkunft	Kennzeichnungszusatz	Reinheit	Versuch
EP-5 Ru/CaHPWO ₄₀				M044_5
Ru/SiO ₂ -WO ₃	Arbeitskreis	ER		M056_5
Ru:1 Ma.-% auf SiO ₂ (76 Ma.-%), WO ₃ (24 Ma.-%)				
Eisen-Cobalt (superparamagnetisch)	Arbeitskreis	ER		M072_3
3Cu/CeO ₂		KAB078		M076_5
3Pd/CeO ₂ R300		KAB076		M077_1
3Cu/CeO ₂ R350		KAB077		M077_2
3Pt/CeO ₂ R300		KAB079		M077_4
1Ru/Ca ₂ O ₃ R400	Arbeitskreis	FSB21		M077_5
1,5Ru/CeO ₂ /TiO ₂	Arbeitskreis	ER 21.01.2011		M079_4
Cu/TiO ₂	Arbeitskreis	ER 26.01.2011		M081_2

Tabelle 39: Inaktive Heteropolysäure-basierte Katalysatoren.

Katalysator	Herkunft	Kennzeichnungszusatz	Reinheit	Versuch
Ce _{1,5} PW ₁₂ O ₄₀				M073_5
Co _{1,5} P W ₁₂ O _x		KAB081		M080_1
Ce _{1,5} P W ₁₂ O _x		KAB080		M080_3

Tabelle 40: Inaktive Cer-basierte Katalysatoren.

Katalysator	Herkunft	Kennzeichnungszusatz	Reinheit	Versuch
Ce ₂ (CO ₃) ₂	Aldrich	MkAA0313	99,9 %	M083_5
Ce(NH ₄) ₂ (NO ₃) ₆	Roth	3157117	98 %	M094_1
Ce(SO ₄) ₂ * 4H ₂ O	Fulka	336154/1 1194	98 %	M094_2
Ce(NO ₃) ₃ * 6H ₂ O	Roth	450164661	99,5 %	M094_3

A.8.1.3 Verwendung von Zusätzen

Tabelle 41: DMC-Ausbeuten in Ma.-% mit ionischen Flüssigkeiten als Additiv zu OG-CeO₂.

Reaktionsbedingungen: < 50 mg IL; 50 mg OG-CeO₂; 10 mL Methanol; ca. 70 bar; 1 h; 600 rpm. (ohne IL: ca. 55 Ma.-% DMC)

Anionen ↓ Kationen	Imidazolium				Pyridinium		Pyrro- lidinium	Ammo- nium	Phos- phonium
	2-H				2-Methyl	3-H		N(O3)M	P(H3)T
	EMIM	BMIM	HMIM	MOIM	BMMIM	BPyr	HPyr		
N(CN) ₂	-	0,52	-	-	-	-	-	0,54	-
NTf ₂	-	0,46	-	-	-	-	0,45	0,55	0,53
PF ₆	-	0,00	-	0,06	0,06	-	-	-	-
BF ₄	0,00	0,00	-	-	0,00	0,00	-	-	-
OTf	-	0,45	-	-	-	-	-	0,33	-
P(C ₂ F ₅) ₃ F ₃	-	-	0,46	-	-	-	-	0,43	-
OAc	0,28	0,32	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 42: Anionen und Kationen ionischer Flüssigkeiten.

Anionen	Kation		
EMIM	1-Ethyl-3-methylimidazolium	N(CN) ₂	Dicyanamide
EMMIM	1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium	NTf ₂	Bis-(trifluormethylsulfonyl)-imide
BMIM	1-Butyl-3-methylimidazolium	PF ₆	Hexafluorophosphate
BMMIM	1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium	BF ₄	Tetrafluoroborate
HMIM	1-Hexyl-3-methylimidazolium	OTf	Trifluoromethanesulfate, (Triflat)
MOIM	1-Methyl-3-octylimidazolium	P(C ₂ F ₅) ₃ F ₃	Tri(pentafluoroethyl)-trifluorophosphate
TMIM	1-Methyl-3-tetradecylimidazolium	OAc	Acetate
BMPL	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium	C(O)OCF ₃	Trifluoroacetate
N(O3)M	Methyltrioctylammonium		
P(H3)T	Trihexyl-(tetradecyl)-phosphonium		
BPyr	1-Butylpyridinium		
HPyr	1-Hexylpyridinium		
1B3MPyr	1-Butyl-3-methylpyridinium		

A.8.2 Gasphase

Tabelle 43: Daten zur Abbildung 55 und 56. Einfluss der Temperatur in der Gasphase. Reaktionsbedingungen: 1,00 g OG-CeO₂; p = 18 bar; Gesamtvolumenstrom bei Reaktionsbedingungen 18 mL·Min⁻¹; n(MeOH): n(CO₂) = 1:1.

T / °C	1000 T ⁻¹ / K ⁻¹	w _{DMC} / Ma.-%	Spezifische Rate g _{DMC} ·g _{Kat.} ⁻¹ ·h ⁻¹	ln(k) = ln{w _{DMC} /1h}	Versuch
90	2,754	0,069	0,11	-7,280	GP026
100	2,680	0,117	0,19	-6,751	GP023
110	2,610	0,183	0,29	-6,302	GP019
120	2,544	0,258	0,41	-5,959	GP017
120	2,544	0,251	0,40	-5,989	GP018
130	2,480	0,258	0,41	-5,962	GP022
140	2,420	0,255	0,41	-5,970	GP020
150	2,363	0,264	0,42	-5,937	GP008
150	2,363	0,239	0,38	-6,035	GP021
170	2,257	0,199	0,32	-6,218	GP014
190	2,159	0,188	0,30	-6,276	GP028

Tabelle 44: Daten zur Abbildung 57 und 58. Einfluss des Drucks in der Gasphase und des Volumenanteils an CO₂ im Feed-Strom. Reaktionsbedingungen: 1,00 g OG-CeO₂; T = 150 °C; Gesamtvolumenstrom bei Reaktionsbedingungen 18 mL·Min⁻¹; mit n(MeOH): n(CO₂) = 1:1 bzw. p = 18 bar.

p bar	w _{DMC} Ma.-%	Spezifische Rate g _{DMC} ·g _{Kat.} ⁻¹ ·h ⁻¹	Versuch	Vol-Anteil _{CO2} %	w _{DMC} Ma.-%	Spezifische Rate g _{DMC} ·g _{Kat.} ⁻¹ ·h ⁻¹	Versuch
9	0,173	0,28	GP025	25	0,150	0,24	GP006
18	0,264	0,42	GP008	25	0,174	0,28	GP009
18	0,238	0,38	GP021	50	0,264	0,42	GP008
23	0,266	0,43	GP027	50	0,239	0,38	GP021
27	0,173	0,28	GP024	62,5	0,327	0,52	GP015
				75	0,351	0,56	GP007
				75	0,322	0,52	GP010
				75	0,319	0,51	GP012

Tabelle 45: Übersicht über die durchgeführten Gasphasenversuche.

Vers. Nr.	Temperatur °C	Druck bar	\dot{V}_{CO_2} mL·Min ⁻¹	\dot{V}_{MeOH} mL·Min ⁻¹	Verhältnis n(CO ₂):n(MeOH)	Verwendung
GP006	150	18	54,9	0,3	1:3	a
GP007	150	18	164,6	0,1	3:1	a
GP008	150	18	109,7	0,2	1:1	a
GP009	150	18	54,9	0,3	1:3	a
GP010	150	18	164,6	0,1	3:1	a
GP011	150	18	109,7	0,2	1:1	a,b,c
GP012	150	18	164,6	0,1	3:1	a
GP013	130	18	109,7	0,2	1:1	b
GP014	170	18	109,7	0,2	1:1	b
GP015	150	18	137,2	0,15	2:1	a
GP016	150	18	109,7	0,2	1:1	a,b,c
GP017	120	18	109,7	0,2	1:1	b
GP018	120	18	109,7	0,2	1:1	b
GP019	110	18	109,7	0,2	1:1	b
GP020	140	18	109,7	0,2	1:1	b
GP021	150	18	109,7	0,2	1:1	a,b,c
GP022	130	18	109,7	0,2	1:1	b
GP023	100	18	109,7	0,2	1:1	b

Fortsetzung Tabelle 45: Übersicht über die durchgeführten Gasphasenversuche.

Vers. Nr.	Temperatur °C	Druck bar	\dot{V}_{CO_2} mL·Min ⁻¹	\dot{V}_{MeOH} mL·Min ⁻¹	Verhältnis n(CO ₂):n(MeOH)	Verwendung
GP024	150	27	164,6	0,3	1:1	c
GP025	150	9	54,9	0,1	1:1	c
GP026	90	18	109,7	0,2	1:1	b
GP027	150	23	130,0	0,255	1:1	c
GP028	190	18	109,7	0,2	1:1	b

a: Einfluss der Eduktzusammensetzung (Abbildung 56), b: Einfluss der Temperatur (Abbildung 55 und 56), c: Einfluss des Drucks (Abbildung 57).

A.8.3 Membranreaktor



Abbildung 83: Polymermembran (Membran 5) der Firma PolyAn und Berghof nach dem Ausbau aus dem Membranreaktor.



Abbildung 84: Na-Zeolithmembran (Membran 4) des IKTS nach dem Ausbau aus dem Membranreaktor.

Tabelle 46: Übersicht über die Versuche der DMC-Herstellung über die HybSi®-Membran.

Versuch/Probe	TOS h	w _{DMC} Ma.-%	Versuch/Probe	TOS h	w _{DMC} Ma.-%
P001/R1	2,2	0,028	P004/R2	16,7	0,440
P001/R2	3,7	0,139	P004/R3	17,3	0,409
P002/R1	5,2	0,183	P004/R4	18,8	0,400
P002/R2	6,8	0,339	P004/R5	21,2	0,395
P002/R3	7,7	0,457	P005/R1	22,6	0,333
P003/R1	9,8	0,399	P003/R2	24,5	0,401
P003/R2	12,0	0,424	P005/R3	27,0	0,363
P004/R1	13,3	0,374			

Tabelle 47: Übersicht über die Versuche der DMC-Herstellung über die Beroplan-Membran.

Versuch/Probe	TOS h	w _{DMC} Ma.-%	Versuch/Probe	TOS h	w _{DMC} Ma.-%
P009/R1	2,5	0,032	P011/R3	19,3	0,439
P009/R2	3,7	0,123	P011/R4	20,4	0,443
P009/R3	4,7	0,218	P011/R5	21,2	0,433
P009/R4	5,8	0,269	P012/R1	22,8	0,198
P010/R1	8,2	0,140	P012/R2	23,5	0,250
P010/R2	9,5	0,382	P013/R1	25,5	0,414
P010/R3	12,2	0,384	P013/R2	27,5	0,405
P011/R1	14,4	0,283	P013/R3	29,5	0,398
P011/R2	16,8	0,447	P013/R4	31,5	0,392
P011/R3	19,3	0,439	P013/R5	33,5	0,387
P011/R4	20,4	0,443			

Tabelle 48: Übersicht über die Versuchsbedingungen zur Testung der Na-Zeolithmembran des IKTS (Membran 4).

P _{Retentat} bar	P _{Permeat} bar	T °C	\dot{V}_{MeOH} mL·Min ⁻¹	\dot{V}_{CO_2} mL _N ·Min ⁻¹	\dot{V}_{Ar} mL _N ·Min ⁻¹
Variation des Differenzdruckes					
18	16	130	0,2	109,6	50
18	14	130	0,2	109,6	50
18	10	130	0,2	109,6	50
Variation der Verweilzeit					
18	10	130	0,1	54,8	25
18	10	130	0,2	109,6	50
18	10	130	0,3	164,4	75
Variation des Stoffmengenverhältnisses					
18	10	130	0,2	109,6	50
18	10	130	0,133	146,8	50
18	10	130	0,1	164,4	50
Variation der Temperatur					
18	10	130	0,1	54,8	25
18	10	150	0,1	54,8	25
18	16	130	0,2	109,6	50
18	16	175	0,18	98,6	45
Variation des Absolutdruckes					
18	10	130	0,1	164,4	66,6
24	16	130	0,133	200	66,6

Tabelle 49: Übersicht über Ergebnisse zur Testung der Na-Zeolithmembran des IKTS (Membran 4).

	W _{DMC} , Ret. Ma.-%	W _{DMC} , Perm. Ma.-%	W _{DMC} , Ret. rechnerisch Ma.-%	W _{H2O} , Ret. Ma.-%	W _{H2O} , Perm. Ma.-%	$\dot{V}_{MeOH, Ret.}$ mL·h ⁻¹	$\dot{V}_{MeOH, Perm.}$ mL·h ⁻¹	$\dot{V}_{CO_2, Ret.}$ mL _N ·Min ⁻¹	$\dot{V}_{CO_2, Perm.}$ mL _N ·Min ⁻¹	Flux _{MeOH} %	Flux _{CO2} %
Variation des Differenzdruckes											
Δp / bar											
2	0,289	0,093	0,224	0,064	0,329	9,06	0,42	101	14	96	88
4	0,334	0,110	0,220	0,066	0,149	9,16	3,12	99,5	17	75	85
8	0,412	0,357	0,282	0,049	0,061	5,19	3,88	99,5	26	57	79
Variation der Verweilzeit											
Vielfaches der Volumenströme; $\dot{V}_{MeOH}=0,2 \text{ mL} \cdot \text{Min}^{-1}$; $\dot{V}_{CO_2}=109,6 \text{ mL}_N \cdot \text{Min}^{-1}$; $\dot{V}_{Ar}=50 \text{ mL}_N \cdot \text{Min}^{-1}$.											
0,5	0,473	0,381	0,324	0,040	0,065	2,55	2,2	40	22,5	54	64
1	0,412	0,357	0,330	0,049	0,061	5,19	3,88	99,5	26	57	79
1,5	0,377	0,296	0,324	0,070	0,093	9,33	5,13	160,5	25	65	87
Variation des Stoffmengenverhältnisses											
nCO2:nMeOH / -											
0,9	0,412	0,357	0,330	0,049	0,061	5,19	3,88	99,5	26	57	79
1,8	0,534	0,367	0,345	0,082	0,166	2,43	3,21	55,5	114	43	33
2,7	0,567	0,376	0,359	0,069	0,147	1,55	2,55	53,5	143	38	27

Fortsetzung Tabelle 49: Übersicht über Ergebnisse zur Testung der Na-Zeolithmembran des IKTS (Membran 4).

	$W_{DMC, Ret.}$ Ma.-%	$W_{DMC, Perm.}$ Ma.-%	$W_{DMC, Ret.}$ rechnerisch Ma.-%	$W_{H_2O, Ret.}$ Ma.-%	$W_{H_2O, Perm.}$ Ma.-%	$\dot{V}_{MeOH, Ret.}$ $ml \cdot h^{-1}$	$\dot{V}_{MeOH, Perm.}$ $ml \cdot h^{-1}$	$\dot{V}_{CO_2, Ret.}$ $ml_N \cdot min^{-1}$	$\dot{V}_{CO_2, Perm.}$ $ml_N \cdot min^{-1}$	$Flux_{MeOH}$ %	$Flux_{CO_2}$ %
Variation der Temperatur											
Bedingungen (siehe Tabelle 48)											
1	0,473	0,381	0,324	0,040	0,065	2,55	2,2	40	22,5	54	64
2	0,369	0,316	0,250	0,072	0,136	1,24	2,82	12,65	49,5	31	20
3	0,412	0,357	0,330	0,049	0,061	5,19	3,88	99,5	26	57	79
4	0,206	0,201	0,220	0,096	0,130	6,16	2,65	72	40,5	70	64
Absolutdruck											
$p_{Retentat}$ / bar											
18	0,567	0,376	0,359	0,069	0,147	1,55	2,55	53,5	143	38	27
24	0,526	0,405	0,426	0,094	0,168	2,86	2,67	96	153,5	52	38

A.9 Kalibrierungen

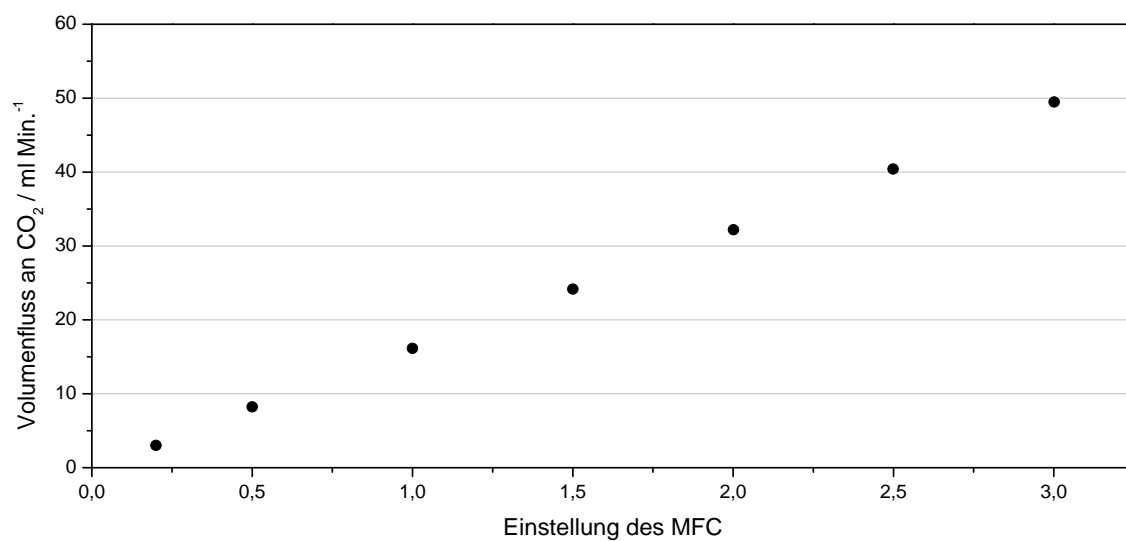


Abbildung 85: Kalibrierung des CO₂-MFC der DRIFTS-Apparatur (jeder Wert wurde aus drei Messwerten gemittelt).

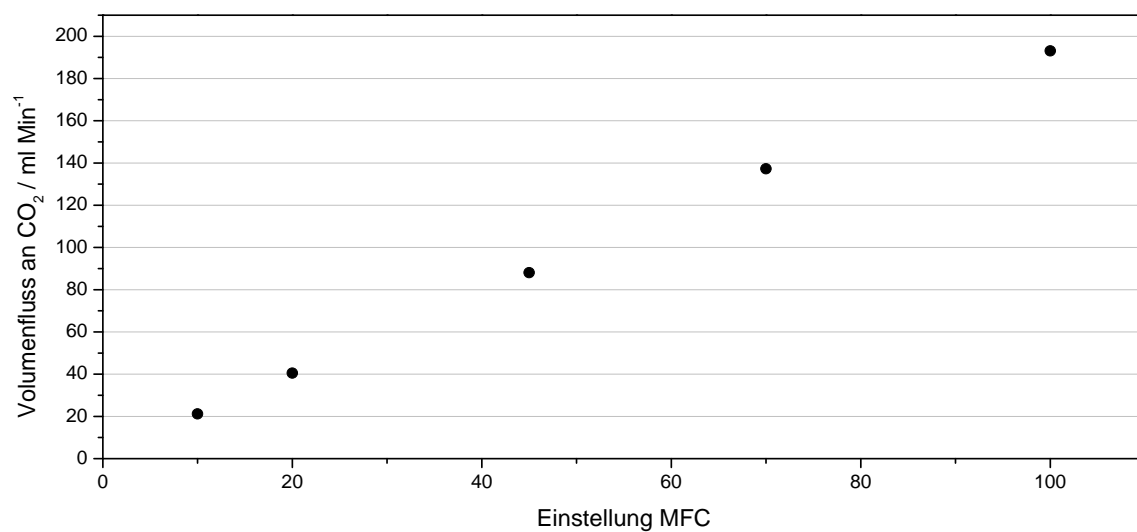


Abbildung 86: Kalibrierung des CO₂-MFC der Gasphasen-Apparatur (jeder Wert wurde aus drei Messwerten gemittelt).

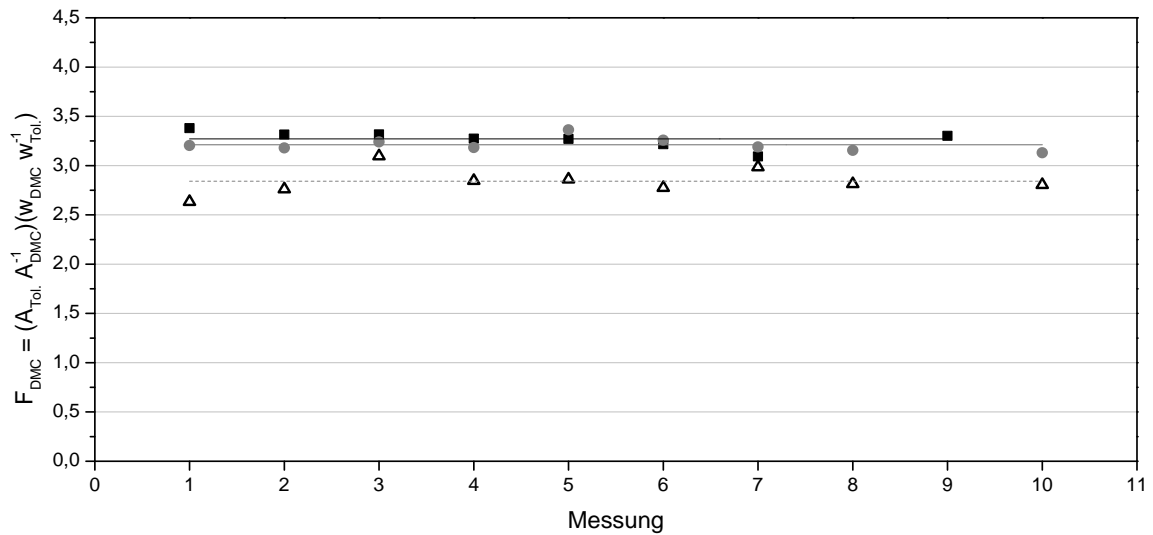


Abbildung 87: Einfluss des Toluolgehalts in der Analytlösung mit $w_{\text{Tol.}} = 1,0 \text{ Ma.-%}$ (Δ); $0,5 \text{ Ma.-%}$ (\blacksquare); $0,25 \text{ Ma.-%}$ (\bullet). (F_{DMC} nach Gleichung 25).

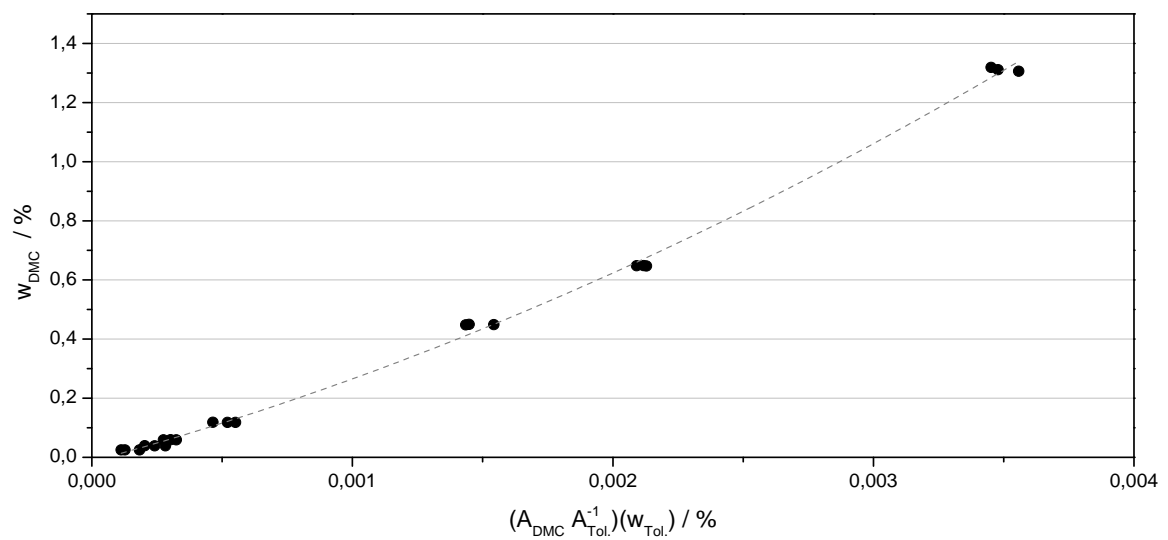


Abbildung 88: Kalibrierung von DMC an der GC-MS. (mit Steigung = $F_{\text{Kal.}} = f(w_{\text{DMC}}) = d(43979x^2 + 220,94x) dx$); $R^2 = 0,9979$.

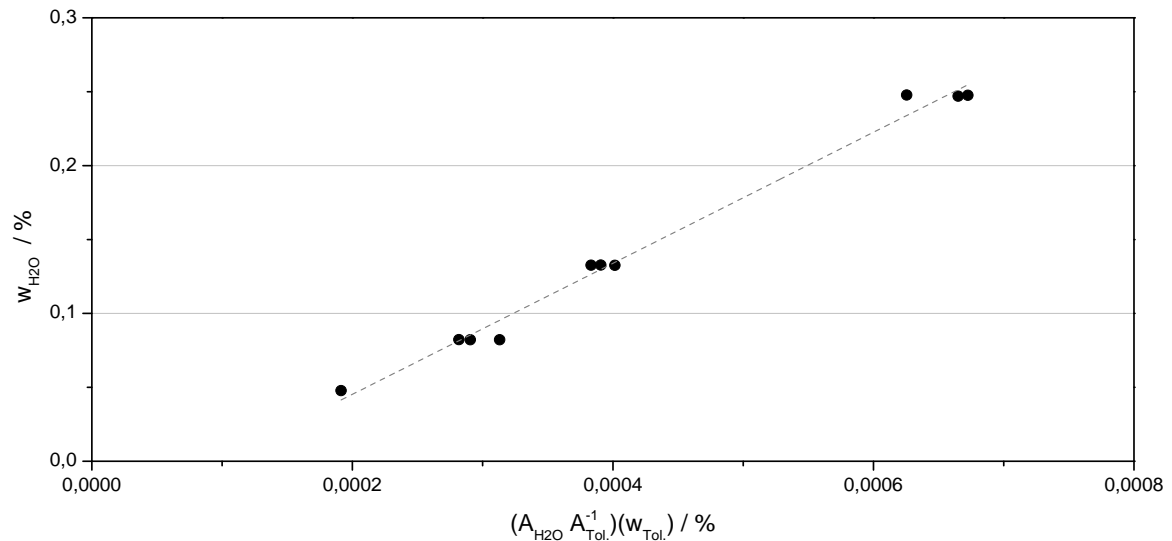


Abbildung 89: Kalibrierung von H₂O an der GC-MS. (mit Steigung = $F_{Kal.} = 443,21 \pm 15,86$); $R^2 = 0,98859$. Der Wassergehalt des Methanols führt zur Linearität mit einer nicht-Ursprungsgeraden.

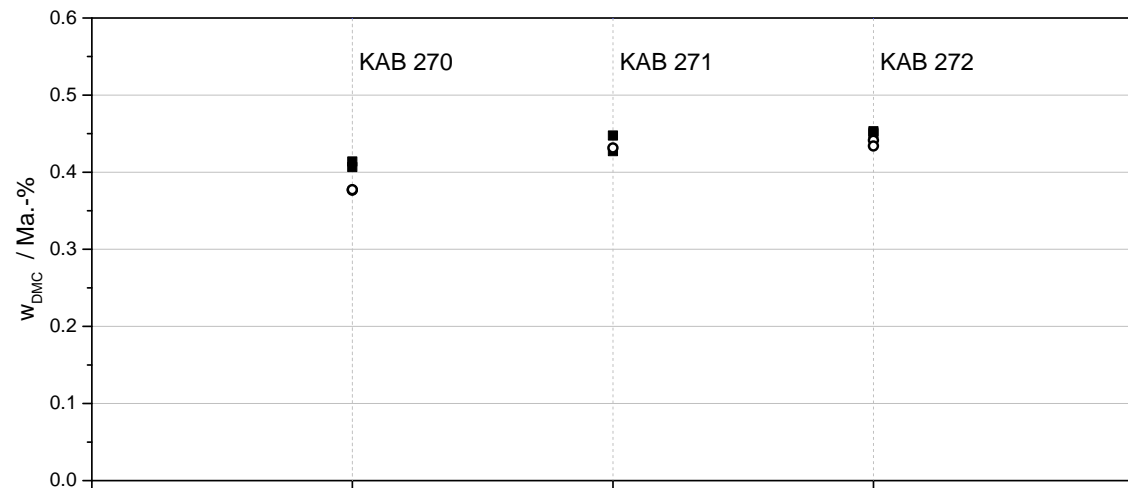


Abbildung 90: Validierung von GC- (\blacksquare) versus GC-MS-Messungen (\circ) durch Vergleichsmessung von Versuchsproben.

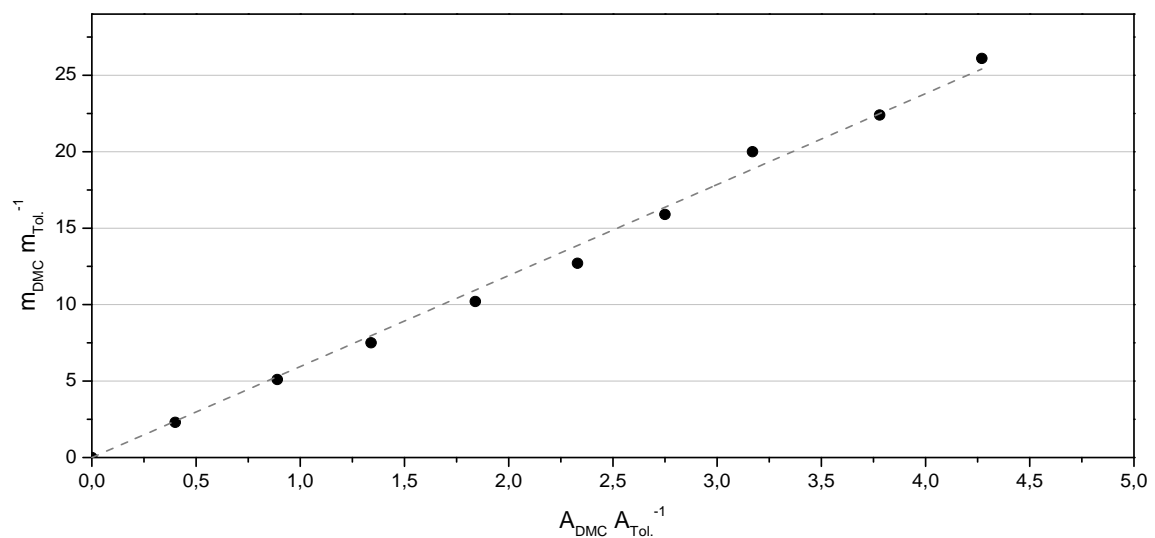


Abbildung 91: Kalibrierung von DMC an der GC. (aus Gleichung 25: Steigung= $F_{Kal.} = 5,95 \pm 0,09$; $R^2 = 0,998$; jeder Wert wurde aus drei Messwerten gemittelt).

II Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Übersicht über Homogenkatalysatoren in der Literatur.	5
Tabelle 2	Standardbildungsenthalpien und freie Standardbildungsenthalpien der an der Reaktion beteiligten Komponenten.	12
Tabelle 3	Kinetische Durchmesser der an der Carboxylierung von Methanol beteiligten Komponenten.	17
Tabelle 4	Überblick über die durchgeführten Versuche.	28
Tabelle 5	Übersicht über die getesteten Membranen.	30
Tabelle 6	Zuordnung der Adsorbate von CO ₂ in der Literatur. Angaben in cm ⁻¹	35
Tabelle 7	Zuordnung der Adsorbate von Methanol in der Literatur. Angaben in cm ⁻¹	39
Tabelle 8	Bandenzuordnung der Adsorbate von Pyridin in der Literatur. Die als charakteristisch angegebenen Banden sind Fett hervorgehoben. Angaben in cm ⁻¹	44
Tabelle 9	Aktivierungsenergien für die OG-Mischoxidkatalysatoren.	54
Tabelle 10	Effektivität von Molekularsieb 3 Å als Trocknungsmittel.	68
Tabelle 11	Reaktionsbedingungen zur Testung der HybSi®-Membranen und der Beroplan-Membran.	75
Tabelle 12	Sweepgasstrom bei der Testung der HybSi®-Membranen und der Beroplan-Membran.	75
Tabelle 13	Übersicht der in der Literatur verwendeten Heterogenkatalysatoren.	97
Tabelle 14	Spezifische Oberflächen von OG-Cer-Zirkon-Mischoxiden, bestimmt nach der BET-Methode.	102
Tabelle 15	Spezifische Oberflächen von HSA-Ceroxid, bestimmt nach der BET-Methode.	102
Tabelle 16	Übersicht über präparierte Katalysatoren.	104
Tabelle 17	Daten zu Abbildung 32. Einfluss der Partikelgröße auf die Aktivität des Katalysators.	113
Tabelle 18	Daten zur Abbildung 33. Einfluss der Katalysatormasse auf die Menge an gebildeten DMC in Abhängigkeit vom Produkt aus Zeit t und Katalysatormasse m _{Kat.}	113
Tabelle 19	Daten Zur Abbildung 34. Nachweis der Gleichgewichtseinstellung über Variation der Reaktionszeit.	114
Tabelle 20	Daten Zur Abbildung 35. Nachweis der Gleichgewichtseinstellung über Variation der Katalysatormasse.	114
Tabelle 21	Daten Zur Abbildung 36a. Einfluss des Drucks bei der Carboxylierung von Methanol an OG-CeO ₂ (kalziniert bei 600 °C) in flüssiger Phase.	114

Tabelle 22	Daten Zur Abbildung 37. Einfluss der Reaktionstemperatur bei der Carboxylierung von Methanol an $x\text{CeO}_2\text{-}y\text{ZrO}_2$ -Mischoxiden ($y = 100 - x$) in flüssiger Phase.	115
Tabelle 23	Daten Zur Abbildung 38. Auftragung der logarithmierten DMC-Ausbeute pro Zeit gegen T^{-1} für die Carboxylierung von Methanol an $\text{OG-}x\text{CeO}_2\text{-}y\text{ZrO}_2$ -Mischoxiden in flüssiger Phase.	115
Tabelle 24	Daten Zur Abbildung 39. Einfluss des Lösungsmittels und des Chelatisierungsreagenzes bei der Herstellung von Ceroxid auf die Aktivität der Katalysatoren.	116
Tabelle 25	Daten zur Abbildung 40. Aktivitäten von Katalysatoren, hergestellt nach unterschiedlichen Präparationsmethoden, aufgetragen gegen die Kalzinierungstemperatur.	116
Tabelle 26	Daten zur Abbildung 42. Einfluss der Kalzinierungstemperatur (Heizrate = $100\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$) und der Heizrate ($T_{\text{Kalz.}} = 600\text{ }^\circ\text{C}$) auf die Aktivität der Katalysatoren.	116
Tabelle 27	Daten zur Abbildung 43. Abhängigkeit der Kristallitgröße und der BET-Oberfläche von HSA-CeO_2 von der Kalzinierungstemperatur.	117
Tabelle 28	Daten zur Abbildung 45. Auftragung spezifischer Bandenintensitäten gegen die BET-Oberfläche der Katalysatorproben.	117
Tabelle 29	Daten zur Abbildung 46. Einfluss der Dotierung von OG-CeO_2 mit Zr, Fe, Ti oder Al zwischen 0 und 10 Atomprozent und für Zr von 0 bis 100 Atomprozent auf die Aktivität der Katalysatoren.	117
Tabelle 30	Daten zur Abbildung 47. Zusammenhang der Aktivität und der Adsorbatkonzentration von bidentatem Carbonat und Hydrogencarbonat bei einer Dotierung von OG-CeO_2 mit Massenanteilen an ZrO_2 von 0 bis 100 Ma.-%.	118
Tabelle 31	Daten zur Abbildung 48. Zusammenhang der Aktivität und der Adsorbatkonzentration von mono und bidentatem Formiat bei einer Dotierung von OG-CeO_2 mit Massenanteilen an ZrO_2 von 0 bis 100 Ma.-%.	118
Tabelle 32	Daten zur Abbildung 49. Versuchsreihe zur Katalysatorstabilität mit OG-CeO_2	118
Tabelle 33	Daten zur Abbildung 50. Einfluss des Wasseranteils im verwendeten Methanol auf die Ausbeute an DMC.	119
Tabelle 34	Daten zur Abbildung 51 und 52. Verwendung von Dimethoxypropan bzw. Trimethoxymethan auf die Ausbeute an DMC.	119
Tabelle 35	Daten zur Abbildung 53. Effektivität von 2,2-Dimethoxypropan als Trocknungsmittel.	119
Tabelle 36	Inaktive oxydische Katalysatoren.	120
Tabelle 37	Inaktive Wolfram-, Vanadium- und Molybdän-Katalysatoren.	121
Tabelle 38	Inaktive Metall/Träger-Katalysatoren.	121

Tabelle 39	Inaktive Heteropolysäure-basierte Katalysatoren.	121
Tabelle 40	Inaktive Cer-basierte Katalysatoren.	121
Tabelle 41	DMC-Ausbeuten in Ma.-% mit ionischen Flüssigkeiten als Additiv zu OG-CeO ₂	122
Tabelle 42	Anionen und Kationen ionischer Flüssigkeiten.	122
Tabelle 43	Daten zur Abbildung 55 und 56. Einfluss der Temperatur in der Gasphase.	123
Tabelle 44	Daten zur Abbildung 57 und 58. Einfluss des Drucks in der Gasphase und des Volumenanteils an CO ₂ im Feed-Strom.	123
Tabelle 45	Übersicht über die durchgeführten Gasphasenversuche.	123
Tabelle 46	Übersicht über die Versuche der DMC-Herstellung über die HybSi®-Membran.	124
Tabelle 47	Übersicht über die Versuche der DMC-Herstellung über die Beroplan-Membran.	125
Tabelle 48	Übersicht über die Versuchsbedingungen zur Testung der Na-Zeolithmembran des IKTS (Membran 4).	125
Tabelle 49	Übersicht über Ergebnisse zur Testung der Na-Zeolithmembran des IKTS (Membran 4).	126

III Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Verwendung von CO ₂ für potentielle Anwendungen (oben) und in kommerzialisierten Verfahren (unten). ^[10]	1
Abbildung 2	Eigenschaften von CO ₂ und häufige Bindungssituationen. ^[78]	7
Abbildung 3	Wasserfreie Methanolintermediate zur Herstellung von DMC. ^[10]	15
Abbildung 4	Membrantypen und vorherrschende Transportmechanismen. ^[109]	16
Abbildung 5	Stofftransportmechanismen in porösen Membranen. Mit freundlicher Genehmigung von Herrn Dr. Hamel. ^[112]	17
Abbildung 6	Schematischer Aufbau einer keramischen Pervaporationsmembran (links). ^[123] SEM-Aufnahme der trennaktiven Schicht der HybSi®-Membran auf Support (rechts). ^[120]	17
Abbildung 7	Schematischer Aufbau eines „packed-bed membrane reactors“ ^[118] (PBMR).	19
Abbildung 8	Position des Proben Tellers im Strahlengang des Spektrometers (oben links), Querschnitt durch den Proben teller mit dem Strömungsweg des Gases durch Probe und Referenz sowie der Streuung des IR-Strahls (oben rechts), Prinzip der Streuung des IR-Strahls an der Probe (unten links), Messzelle nach Drochner et al. ^[135-136] bestehend aus der gekühlten Haube mit optischen Fenstern, dem unteren Teil mit Gaszu- und -ableitung sowie dem beheizbaren Probenstempel, auf dem der Proben teller aufgebracht ist (unten rechts).	23
Abbildung 9	Schematische Darstellung zur Bestimmung von Adsorbatspektren mit der Messzelle nach Drochner et al. ^[135-136]	23
Abbildung 10	Reaktor mit abnehmbarem Korb zur Einbringung von Molekularsieb in den Reaktionsraum.	26
Abbildung 11	Messprinzip der ATR-Sonde.	27
Abbildung 12	Unterteil des ATR-Reaktors mit Anschluss für die ATR-Sonde (links). ATR-Spektrometer mit Messsonde (rechts).	27
Abbildung 13	Typisches GC-Chromatogramm einer Versuchsprobe.	33
Abbildung 14	GC-MS-Chromatogramm einer Versuchsprobe.	33
Abbildung 15	Diffraktogramme der xCeO ₂ -yZrO ₂ -Mischoxide.	34
Abbildung 16	Diffraktogramme von OG-Ceroxid (kalziniert bei 600°C) vor und nach Verwendung im Gasphasenversuch (siehe Kapitel 5.3.2).	34
Abbildung 17	Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die Kristallinität von HSA-CeO ₂ .	34
Abbildung 18	Zeitlicher Verlauf der Adsorption von CO ₂ an HSA-CeO ₂ , kalziniert bei 400 °C.	36

Abbildung 19	DRIFTS-Spektren von Adsorbaten nach 20 minütiger Adsorption (—) und 20 minütiger Desorption (- - -) von CO ₂ an 100CeO ₂ (a), 80CeO ₂ -20ZrO ₂ (b), 60CeO ₂ -40ZrO ₂ (c), 40CeO ₂ -60ZrO ₂ (d), 20CeO ₂ -80ZrO ₂ (e) und 100ZrO ₂ (f).	37
Abbildung 20	Bildung von Hydrogencarbonat über die Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukts aus CO ₂ und einer Hydroxygruppe. ^[143]	37
Abbildung 21	DRIFTS-Spektren von Adsorbaten nach 20 minütiger Adsorption (—) und 20 minütiger Desorption (- - -) von CO ₂ an HSA-CeO ₂ kalziniert bei 400 °C (a), 600 °C (b) und 800 °C (c).	38
Abbildung 22	DRIFTS-Spektren von Adsorbaten nach 20 minütiger Adsorption (—) und 20 minütiger Desorption (- - -) von CO ₂ an HSA-CeO ₂ (a), CeO ₂ hergestellt nach der Pechini-Methode (b) und nach der Oxalat-Gel-Methode (c) jeweils kalziniert bei 600 °C.	39
Abbildung 23	Zeitlicher Verlauf der Adsorption von Methanol an HSA-CeO ₂ , kalziniert bei 400 °C. Die in schwarz gezeigten Spektren beschreiben den Adsorptionsvorgang, die grau dargestellten Spektren den Desorptionsvorgang.	40
Abbildung 24	DRIFTS-Spektren von Adsorbaten nach 20 minütiger Adsorption (—) und 20 minütiger Desorption (- - -) von Methanol an 100CeO ₂ (a), 80CeO ₂ -20ZrO ₂ (b), 60CeO ₂ -40ZrO ₂ (c), 40CeO ₂ -60ZrO ₂ (d), 20CeO ₂ -80ZrO ₂ (e) und 100ZrO ₂ (f).	41
Abbildung 25	DRIFTS-Spektren von Adsorbaten nach 20 minütiger Adsorption (—) und 20 minütiger Desorption (- - -) von Methanol an HSA-CeO ₂ kalziniert bei 400 °C (a), 600 °C (b) und 800 °C (c).	42
Abbildung 26	DRIFTS-Spektren von Adsorbaten nach 20 minütiger Adsorption (—) und 20 minütiger Desorption (- - -) von Methanol an HSA-CeO ₂ (a), PC-CeO ₂ (b) und OG-CeO ₂ (c) jeweils kalziniert bei 600 °C.	42
Abbildung 27	DRIFTS-Spektren an PC-CeO ₂ (kalziniert bei 600 °C) von Adsorbaten nach 20 minütiger Adsorption von Methanol (—) und der darauf folgenden Adsorption von CO ₂ (—).	43
Abbildung 28	DRIFTS-Spektren von Pyridin-Adsorbaten an 100CeO ₂ (a), 80CeO ₂ -20ZrO ₂ (b), 60CeO ₂ -40ZrO ₂ (c), 40CeO ₂ -60ZrO ₂ (d), 20CeO ₂ -80ZrO ₂ (e) und 100ZrO ₂ (f) hergestellt nach der Oxalat-Gel-Methode.	44
Abbildung 29	DRIFTS-Spektren von Pyridin-Adsorbaten an HSA-CeO ₂ (a), CeO ₂ hergestellt nach der Pechini-Methode (b) und nach der Oxalat-Gel-Methode (c) jeweils kalziniert bei 600 °C.	45
Abbildung 30	DRIFTS-Spektren von Pyridin-Adsorbaten an HSA-CeO ₂ kalziniert bei 800 °C (a), 600 °C (b) und 400 °C (c).	46
Abbildung 31	UV/VIS-Spektren von unbenutztem Ceroxid (a), Ceroxid nach 160 h TOS im Gasphasenversuch (b) und Spektrum des im Versuch eingesetzten Katalysators nach drei Wochen der Lagerung an Luft (c).	47

Abbildung 32	Einfluss der Partikelgröße auf die Aktivität des Katalysators.	48
Abbildung 33	Einfluss der Katalysatormasse auf die Menge an gebildeten DMC in Abhängigkeit vom Produkt aus Zeit t und Katalysatormasse $m_{\text{Kat.}}$	50
Abbildung 34	Nachweis der Gleichgewichtseinstellung über Variation der Reaktionszeit.	50
Abbildung 35	Nachweis der Gleichgewichtseinstellung über Variation der Katalysatormasse.	50
Abbildung 36	Einfluss des Drucks bei der Carboxylierung von Methanol an OG-CeO ₂ (kalziniert bei 600 °C) in flüssiger Phase.	51
Abbildung 37	Einfluss der Reaktionstemperatur bei der Carboxylierung von Methanol an OG-xCeO ₂ -yZrO ₂ -Mischoxiden ($y = 100 - x$) mit $x = 100$ (■); 80 (□); 60 (▲); 40 (△); 20 (◆) und 0 (◇) in flüssiger Phase.	53
Abbildung 38	Auftragung der logarithmierten DMC-Ausbeute pro Zeit gegen T^{-1} für die Carboxylierung von Methanol an xCeO ₂ -yZrO ₂ -Mischoxiden ($y = 100 - x$) mit $x = 100$ (■), 80 (□), 60 (▲), 40 (△), 20 (◆) und 0 (◇) in flüssiger Phase.	54
Abbildung 39	Einfluss des Lösungsmittels und des Chelatisierungsreagenzes bei der Herstellung von Ceroxid auf die Aktivität der Katalysatoren.	56
Abbildung 40	Aktivitäten von Katalysatoren, hergestellt nach unterschiedlichen Präparationsmethoden.	57
Abbildung 41	Aktivitäten von Katalysatoren, hergestellt nach unterschiedlichen Präparationsmethoden, aufgetragen gegen die BET-Oberfläche der Katalysatoren.	58
Abbildung 42	Einfluss der Kalzinierungstemperatur (Heizrate = 100 °C h ⁻¹) und der Heizrate ($T_{\text{Kalz.}} = 600$ °C) auf die Aktivität der Katalysatoren.	59
Abbildung 43	Abhängigkeit der Kristallitgröße und der BET-Oberfläche von HSA-CeO ₂ von der Kalzinierungstemperatur.	60
Abbildung 44	Schematische Darstellung der Einflüsse von Kristallinität und spezifischer Oberfläche auf die Katalysatoraktivität.	60
Abbildung 45	Auftragung spezifischer Bandenintensitäten gegen die BET-Oberfläche der Katalysatorproben.	61
Abbildung 46	Einfluss der Dotierung von OG-CeO ₂ mit Zr, Fe, Ti oder Al zwischen 0 und 10 Atomprozent (links) und für Zr von 0 bis 100 Atomprozent (rechts) auf die Aktivität der Katalysatoren.	62
Abbildung 47	Zusammenhang der Aktivität und der Adsorbatkonzentration von bidentatem Carbonat und Hydrogencarbonat bei einer Dotierung von OG- CeO ₂ mit Massenanteilen an ZrO ₂ von 0 bis 100 Ma.-%.	63
Abbildung 48	Zusammenhang der Aktivität und der Adsorbatkonzentration von mono und bidentatem Formiat bei einer Dotierung von OG-CeO ₂ mit Massenanteilen an ZrO ₂ von 0 bis 100 Ma.-%.	64
Abbildung 49	Versuchsreihe zur Katalysatorstabilität mit OG-CeO ₂	64

Abbildung 50	Einfluss des Wasseranteils im verwendeten Methanol auf die Ausbeute an DMC.	65
Abbildung 51	Verwendung von Trimethoxymethan auf die Ausbeute an DMC.	66
Abbildung 52	Verwendung von Dimethoxypropan auf die Ausbeute an DMC.	66
Abbildung 53	Effektivität von 2,2-Dimethoxypropan als Trocknungsmittel.	67
Abbildung 54	Versuch zur Entfernung von Wasser mittels Molekularsieb 3 Å in einem externen Kreislauf.	69
Abbildung 55	Einfluss der Temperatur in der Gasphase.	71
Abbildung 56	Einfluss der Temperatur in der Gasphase.	71
Abbildung 57	Einfluss des Drucks in der Gasphase.	73
Abbildung 58	Einfluss der Zusammensetzung der Gasphase.	73
Abbildung 59	Experimentell bestimmte Umsätze im Membranreaktor unter Verwendung der HybSi [®] -Membran (links) und der Beroplan-Membran (rechts).	76
Abbildung 60	Beroplan-Membran nach deren Ausbau aus dem Reaktor.	77
Abbildung 61	¹ H-NMR (links) und ¹³ C-NMR der Ausblühungen auf der Beroplan-Membran nach Ausbau aus dem Membranreaktor.	77
Abbildung 62	Einfluss des Differenzdruckes auf die Synthese von DMC mit der Membran 4 (Na-Zeolithmembran; IKTS).	78
Abbildung 63	Schematische Darstellung der Konzentration und des Stofftransports über die Membran.	79
Abbildung 64	Einfluss der Verweilzeit auf die Synthese von DMC mit der Membran 4 (Na-Zeolithmembran; IKTS).	80
Abbildung 65	Einfluss der Eduktzusammensetzung auf die Synthese von DMC mit der Membran 4 (Na-Zeolithmembran; IKTS).	80
Abbildung 66	Einfluss der Temperatur auf die Synthese von DMC mit der Membran 4 (Na-Zeolithmembran; IKTS).	81
Abbildung 67	Einfluss des Differenzdruckes auf die Synthese von DMC mit der Membran 4 (Na-Zeolithmembran; IKTS).	82
Abbildung 68	Reaktionsgemisch von KAB152 beim Zutropfen der ammoniakalischen Wasserstoffperoxidlösung.	101
Abbildung 69	Reaktionsgemisch von KAB155 beim Zutropfen der 25%igen Ammoniaklösung.	101
Abbildung 70	REM-Aufnahmen von OG-Ceroxid (KAB142).	103
Abbildung 71	REM-Aufnahmen von Ceroxid (KAB147) nach Ghosh et al. ^[130]	103
Abbildung 72	REM-Aufnahmen von Ceroxid (KAB143) nach Wie et al. ^[133]	103
Abbildung 73	REM-Aufnahmen der Ceroxid-Nanocubes (KAB144) nach Si et al. ^[134]	103
Abbildung 74	Fließbild der DRIFTS-Apparatur.	109

Abbildung 75	Schema des 5-Fach Batch-Reaktors.	109
Abbildung 76	Schema des 200-mL-Batchreaktor mit ATR-Sonde.	110
Abbildung 77	Kreislaufferweiterung des ATR-Reaktors mit Molekularsiebkartuschen zur Entfernung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch.	110
Abbildung 78	Fließschema des Gasphasenreaktors.	111
Abbildung 79	Fließbild des Membranreaktors (rechter Teil) und des integrierten Gasphasenreaktors (links)	111
Abbildung 80	Fließbild des Membranreaktors unter Nutzung des Gasphasenreaktors als Vorreaktor zur Einstellung der Gleichgewichtszusammensetzung vor Zuleitung der Reaktionsmischung in den Membranreaktor.	112
Abbildung 81	Abhängigkeit des Gesamtdruckes von der vom Stoffmengenverhältnis CO ₂ :Methanol im 30-mL-Batchreaktor mit 10 mL Methanol.	113
Abbildung 82	Testung von OG-CeO ₂ (kalziniert bei 600 °C) in flüssiger Phase bei Bayer-Technology-Service.	120
Abbildung 83	Polymermembran (Membran 5) der Firma PolyAn und Berghof nach dem Ausbau aus dem Membranreaktor.	124
Abbildung 84	Na-Zeolithmembran (Membran 4) des IKTS nach dem Ausbau aus dem Membranreaktor.	124
Abbildung 85	Kalibrierung des CO ₂ -MFC der DRIFTS-Apparatur.	128
Abbildung 86	Kalibrierung des CO ₂ -MFC der Gasphasen-Apparatur.	128
Abbildung 87	Einfluss des Toluolgehalts in der Analytlösung mit w _{Tol.} = 1,0 Ma.-% (Δ); 0,5 Ma.-% (■); 0,25 Ma.-% (●). (F _{DMC} nach Gleichung 25).	129
Abbildung 88	Kalibrierung von DMC an der GC-MS.	129
Abbildung 89	Kalibrierung von H ₂ O an der GC-MS.	130
Abbildung 90	Validierung von GC- (■) versus GC-MS-Messungen (○) durch Vergleichsmessung von Versuchsproben.	130
Abbildung 91	Kalibrierung von DMC an der GC.	130

IV Schemenverzeichnis

Schema 1	Darstellung von Dimethylcarbonat (DMC) auf der Basis von CO ₂ und Methanol.	2
Schema 2	DMC als Methylierungs- oder Methoxylierungsreagenz.	2
Schema 3	Phosgenierung von Methanol zur DMC-Herstellung.	3
Schema 4	Wege zur Darstellung von Dimethylcarbonat. ^[16]	3
Schema 5	Mechanismus nach Fang et al. ^[46]	7
Schema 6	Mechanismus nach Jung et al. ^[60-61, 80-81]	8
Schema 7	Mechanismus nach Ikeda et al. ^[82]	9
Schema 8	Mechanismus nach Aresta et al. ^[44]	10
Schema 9	Mechanismus nach Aresta et al. ^[44]	10
Schema 10	Mechanismus nach Aresta et al. ^[44]	10
Schema 11	Angepasster Mechanismus zur Bildung von DMC aus Methanol und CO ₂ an oxydischen Katalysatoren.	85

V Formelverzeichnis

Physikalische Größen und Symbole

$\Delta_f G^\ominus$	$\text{kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$	freie Standardbildungsenthalpie
$\Delta_r G^\ominus$	$\text{kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$	freie Standardreaktionsenthalpie
$\Delta_f H^\ominus$	$\text{kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$	Standardbildungsenthalpie
$\Delta_r H^\ominus$	$\text{kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$	Standardreaktionsenthalpie
K_p ; K_x ; K_a ; K_f		Gleichgewichtskonstanten
C_p	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Spezifische Wärmekapazität
p	bar	Absolutdruck
p_i	bar	Partialdruck der Komponente i
p^\ominus	bar	Standarddruck
p_i^*	bar	Fugazität
f_i^*	$\text{bar}\cdot\text{bar}^{-1}$	Fugazitätskoeffizient
n_i	Mol	Stoffmenge der Komponente i
$n_{i,\text{GGW}}$	Mol	Stoffmenge der Komponente i im GGW
ν_i	-	Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i
x_i	$\text{Mol}\cdot\text{Mol}^{-1}$	Molenbruch der Komponente i
w_{DMC}	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Massenanteil an DMC
$D_{i,l}$	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
d_p	m	Partikeldurchmesser
$k_{i,s}$	m/s	Stoffübergangskoeffizient
A		Fläche der Komponente i im FID
m	g	Masse der Einwaage
F		Kalibrationsfaktor
r_{DMC}	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	spezifische Rate der DMC-Bildung

Kennzahlen

Sh	Scherwood-Zahl
Re	Reynolds-Zahl
Sc	Schmidt-Zahl

Indices

as	asymmetrisch
s	symmetrisch

Abkürzungen

DMC	Dimethylcarbonat
DCC	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
TOS	Laufzeit, Time-on-Stream
GGW	Gleichgewicht
BET	Brunauer-Emmett-Teller
ν	Streckschwingung
δ	Deformationsschwingung
π	Gerüstschwingung
IB	Interbandübergänge
CT	Charge-Transfer-Übergang

Nomenklatur

Die Koordination von Adsorbaten ist wie folgt: *Koordination- Spezies* (z.B. b-OMe für eine doppelt verbrückend gebundene Methoxygruppe)

Katalysatoren wurden entsprechend ihrer Präparation und Zusammensetzung wie folgt bezeichnet: Präparationsmethode-Katalysatorzusammensetzung (z.B. OG-80CeO₂-20ZrO₂ für einen Katalysator der nach der Oxalat-Gel-Methode präpariert wurde und sich aus 80 Ma.-% CeO₂ und 20 Ma.-% ZrO₂ zusammensetzt)

Katalysatorpräparationen

OG	Oxalat-Gel-Methode ^[127]
HSA	High-Surface-Area-Methode ^[135]
PC	Pechini-Methode ^[128]

Koordination

m	monodentat
b	doppelt verbrückend
t	dreifach verbrückend
d	bidentat
p	polydentat
i	ionisch

Spezies

CO ₃	Carbonat
HCO ₃	Hydrogencarbonat
OMe	Methoxy
OCHO	Formiat

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name	Heiko Jürgen Hofmann Dipl.-Ing.
Geburtstag/Ort	19.07.1983 in 63755 Alzenau/Deutschland
Familienstand	verheiratet

Beruflicher Werdegang

Seit 03 / 2013	Prozessingenieur; Air Liquide Global E&C Solutions Germany GmbH (Lurgi GmbH)
----------------	--

Akademischer Werdegang

11 / 2009 – 03 / 2013	Promotion an der Technischen Universität Darmstadt in der Gruppe von Prof. Dr. Peter Claus, Titel: " Chemische Umsetzung von CO ₂ : Darstellung von Dimethylcarbonat aus CO ₂ und Methanol an Cer-basierten Katalysatoren "
03 / 2009 – 09 / 2009	Diplomarbeit an der Technischen Universität Darmstadt in der Gruppe von Prof. Dr. Peter Claus, Titel "Hydrogenolyse von <i>Glycerol</i> an Kupferkatalysatoren "
11 / 2007 – 10 / 2009	Wissenschaftlicher Assistent im Fachbereich der Materialwissenschaften. Synthese von Lithium-Metall-Phosphaten und deren Testung als Kathodenmaterial
04 / 2004 – 10 / 2009	Diplomstudium in Chemie an der Technischen Universität Darmstadt mit Fokus auf Technischer Chemie, Abschluss als Diplom-Ingenieur

Zivildienst

07 / 2003 – 04 / 2004	Intensivstation im Kreiskrankenhaus Alzenau-Wasserlos
-----------------------	---

Schulische Ausbildung

08 / 2000 – 07 / 2003	Berufliches Gymnasium in Hanau (Ludwig-Geißler-Schule), Abitur mit Schwerpunkt in Technischer Chemie und Mathematik
09 / 1996 – 07 / 2000	Staatliche Realschule in Alzenau (Edith-Stein-Schule)
09 / 1994 – 08 / 1996	Hauptschule in Mömbris (Ivo-Zeiger-Schule)

Heiko Jürgen Hofmann, Darmstadt den 26.05.2014

Heiko Jürgen Hofmann
Eberstädter Marktstraße 10
64297 Darmstadt

Darmstadt, den 26.05.2014

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Heiko Jürgen Hofmann

Heiko Jürgen Hofmann
Eberstädter Marktstraße 10
64297 Darmstadt

Darmstadt, den 26.05.2014

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Heiko Jürgen Hofmann